



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Adam Vavrečka

**Studium elektronových přeskoků  
v systému konjugovaných molekul  
metodami kvantové mechaniky**

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Ing. Jaroslav Burda,  
DrSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika

Praha 2023

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V ..... dne .....

Podpis autora

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu prof. RNDr. Ing. Jaroslavu Burdovi, DrSc. za cenné rady a vynaložené úsilí a čas. Také bych chtěl poděkovat Mgr. Ondřeji Tichému za poskytnuté skripty. Děkuji své rodině za materiální a emocionální podporu během studia.

Výpočetní zdroje byly poskytnuty projektem e-INFRA CZ (ID:90140), podporované Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Název práce: Studium elektronových přeskoků v systému konjugovaných molekul metodami kvantové mechaniky

Autor: Adam Vavrečka

Katedra: Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Ing. Jaroslav Burda, DrSc., Katedra chemické fyziky a optiky

Abstrakt: Byly zkoumány střední doby života dvou nejnižších singletních excitovaných stavů lineárních konjugovaných polyenů od ethenu po dokosaundekaen. Semiempirická metoda OM2/MNDO na úrovni MRCISD výpočtu byla použita na molekulovou a elektronovou dynamiku těchto molekul v *n*-hexanu. V každém kroku byla řešena časová Schrödingerova rovnice a přeskoky mezi stavy byly vykonány podle Tullyho algoritmu. Střední doby života excitovaných stavů byly určeny proložením časových průběhů relativního zastoupení stavů podle exponenciálního rozpadového zákona. Doby života stavu  $S_2$  jsou velmi krátké: od 7 fs u hexatrienu po 51 fs u butadienu. Co se týče doby života stavu  $S_1$ , nejkratší ji má ethen, 89 fs, na rozdíl od oktateetraenu, jehož doba života stavu  $S_1$  je 1275 fs. Ve srovnání s předchozí studií v plynné fázi jsou doby života významně kratší.

Klíčová slova: kvantová mechanika, konjugované molekuly, elektronové přechody, molekulová a elektronová dynamika

Title: Quantum mechanical study of the electron hopping processes of conjugated systems

Author: Adam Vavrečka

Department: Department of Chemical Physics and Optics

Supervisor: prof. RNDr. Ing. Jaroslav Burda, DrSc., Department of Chemical Physics and Optics

Abstract: Mean lifetimes of the two lowest singlet excited states of linear conjugated polyenes from ethene to docosaundecaene were explored. The semiempirical OM2/MNDO method using MRCISD computational level was used to perform molecular and electronic dynamics of these molecules in *n*-hexane. In each step the time-dependent Schrödinger equation was solved and the transitions between states were carried out by the Tully's fewest switches algorithm. Mean lifetimes were determined by fitting the time dependent probabilities of the excited states according to the exponential decay law. The lifetimes of the  $S_2$  state are very short: from hexatriene's 7 fs to octatetraene's 51 fs. As for the  $S_1$  state lifetime, ethene has the shortest one, 89 fs, in contrast to octatetraene, whose  $S_1$  state lifetime is 1275 fs. The lifetimes are significantly shorter in comparison with the previous gas-phase study.

Keywords: quantum mechanics, conjugated molecules, electron transitions, molecular and electronic dynamics

# Obsah

Úvod	3
<b>1 Teoretická část</b>	<b>4</b>
1.1 Značení a jednotky	4
1.2 Molekula jako kvantový systém	5
1.2.1 Adiabatická a Bornova–Oppenheimerova aproximace	5
1.2.2 Hartreeho–Fockova metoda	7
1.2.3 Uzavřené slupky	9
1.2.4 Metoda konfigurační interakce	10
1.2.5 Semiempirické metody	11
1.2.6 Metoda MNDO	11
1.2.7 Kónické intersekcce	13
1.3 Molekulová dynamika	14
1.3.1 Tullyho elektronové přeskoky	14
1.3.2 Korekce rychlostí	16
1.3.3 Implementace molekulové a elektronové dynamiky v MNDO	16
1.3.4 Gromacs	18
1.3.5 Newton-X	19
1.4 Zkoumané molekuly	19
<b>2 Metodika práce</b>	<b>24</b>
2.1 Solvatace	24
2.1.1 Příprava topologické šablony v Amberu	24
2.1.2 Solvatace v programu Gromacs	24
2.2 Dynamika základního stavu	26
2.3 Dynamika excitovaných stavů	26
2.3.1 Analýza dob života excitovaných stavů	27
2.3.2 Kónické intersekcce	28
<b>3 Výsledky a diskuse</b>	<b>29</b>
3.1 Střední doba života stavu $S_2$	29
3.2 Střední doba života stavu $S_1$	29
3.3 Průběh dynamik	31
3.4 Vliv rozpouštědla	35
3.5 Kónické intersekcce	35
<b>Závěr</b>	<b>38</b>
<b>Seznam použité literatury</b>	<b>39</b>
<b>Seznam obrázků</b>	<b>43</b>
<b>Seznam tabulek</b>	<b>45</b>
<b>Seznam použitých zkratk</b>	<b>46</b>

<b>Přílohy</b>	<b>47</b>
A Charakteristiky dynamik . . . . .	47
B Kónické intersekcce . . . . .	52
C Ukázky vstupních souborů . . . . .	57

# Úvod

V současnosti existuje řada ab-initio metod umožňujících stanovit kvantově-chemické vlastnosti molekul v souladu s experimenty. Nicméně aplikace těchto metod na velké molekuly vyžaduje značné množství výpočetního času, a proto byly vyvinuty méně časově náročné semiempirické metody. Pro popis molekuly v prostředí se pak hodí semiklasický přístup.

Tato práce se věnuje popisu elektronové dynamiky *all-trans*-izomerů lineárních konjugovaných polyenů s dvěma až dvaceti dvěma atomy uhlíku v řetězci. Jejím hlavním cílem je stanovit střední doby života dvou nejnižších singletních excitovaných stavů těchto molekul v prostředí rozpouštědla, *n*-hexanu, a to za použití semiempirické metody OM2/MNDO.

Práce navazuje na diplomové práce R. Cajzla [1] a K. Fatkové [2], v nichž byla vypracována metodika pro simulaci elektronové dynamiky, vypočtena elektronová spektra lineárních konjugovaných polyenů a stanoveny doby života prvních dvou excitovaných stavů. Výsledky byly následně publikovány v článku Fatkové, Cajzla a Burdy [3].

Pro popis molekuly alkenů v rozpouštědle je výhodné použít semiklasický QM/MM přístup, kdy pohyb molekul rozpouštědla je řešen klasicky, zatímco vývoj zkoumaného polyenu je dán časovou Schrödingerovou rovnicí. Elektronová dynamika alkenů je simulována Tullyho algoritmem, popsaným Tullym a Prestonem [4], při němž k přeskokům mezi stavy dochází na základě stochastického kritéria. Implementace dynamiky je provedena v programu Newton-X ve spojení s programy Gromacs, popisující molekulovou dynamiku, a kvantově-chemickým programem MNDO99. Tato implementace je popsána Tichým et al. [5], kteří ji použili na popis dynamiky heterocyklických molekul, např. cytosinu.

Cílem této práce je zjistit, jakým způsobem ovlivňuje přítomnost rozpouštědla doby života excitovaných stavů lineárních konjugovaných polyenů a porovnat je s výsledky Fatkové [3, 2] určenými *in vacuo*. Získaná data mohou posloužit k tomu, zda je možné uvedenou metodiku aplikovat na složitější molekuly, např. karotenoidy a další organická barviva.

# 1. Teoretická část

## 1.1 Značení a jednotky

V kvantové mechanice popisujeme stav systému vektorem z Hilbertova prostoru  $|\psi\rangle$ . V souřadnicové reprezentaci je tento stav dán vlnovou funkcí  $\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$ . V souladu s obvyklým značením v kvantové mechanice je skalární součin definován předpisem

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int \phi^* \psi \, d\tau,$$

kde se integrace provádí přes příslušné proměnné.

V práci se používá následující značení:

- $\mathbf{r}_i$  je polohový vektor elektronu  $i$ ,
- $\mathbf{r}$  je množina polohových vektorů všech elektronů daného kvantového systému (molekuly),
- $\mathbf{R}_A$  je polohový vektor jádra  $A$ ,
- $\mathbf{R}$  je množina polohových vektorů všech jader daného kvantového systému (molekuly),
- $\nabla_A$  je operátor nabra působící v prostoru souřadnic jader  $A$ , stejná konvence platí pro Laplaceův operátor  $\Delta_A = \nabla_A^2$ ,
- $\nabla_{\mathbf{R}} = (\nabla_A, \nabla_B, \dots, \nabla_M)$  označuje  $3M$ -dimenzionální vektor nabra působící na prostoru souřadnic všech jader, jichž je  $M$ ,
- $Z_A$  je protonové číslo jádra  $A$ ,
- $\Re(z)$  je reálná část komplexního čísla  $z$ ;
- u sumací je použito toto značení:  $i \neq j$ , případně  $i > j$  znamenají sčítání přes všechny dvojice indexů  $i$  a  $j$  splňující danou nerovnost, kdežto  $i (\neq j)$  se chápe jako součet pouze přes index  $i$ , který se však nesmí rovnat  $j$ .

V celé práci používáme atomové jednotky, tj. redukovanou Planckovu konstantu, hmotnost elektronu, elementární náboj a Coulombovu konstantu pokládáme rovny jedné,

$$\hbar = m_e = e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1.$$



## 1.2 Molekula jako kvantový systém

Časový vývoj molekuly jakožto kvantového systému je popsán časovou Schrödingerovou rovnicí

$$\hat{H} |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle = i \frac{\partial}{\partial t} |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle, \quad (1.1)$$

kde  $\hat{H}$  je hamiltonián systému a  $|\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle$  je vlnová funkce, závislá na polohách elektronů  $\mathbf{r}$ , polohách jader  $\mathbf{R}$  a čase  $t$ . V případě, že je hamiltonián nezávislý na čase, lze vlnovou funkci hledat v separovaném tvaru

$$|\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle = |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle |\xi(t)\rangle.$$

Dosazením do Schrödingerovy rovnice (1.1) získáme bezčasovou Schrödingerovu rovnici a rovnici popisující časový vývoj systému

$$\begin{aligned} \hat{H} |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle &= E_{tot} |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle, \\ i \frac{\partial}{\partial t} |\xi(t)\rangle &= E_{tot} |\xi(t)\rangle, \end{aligned}$$

kde  $E_{tot}$  je celková energie systému.

### 1.2.1 Adiabatická a Bornova–Oppenheimerova aproximace

Důležitým nástrojem při studiu molekulárních systémů je Bornova–Oppenheimerova aproximace, již představili M. Born a J. R. Oppenheimer v roce 1927 [6].

Nerelativistický hamiltonián molekuly s  $M$  jádry a  $N$  elektrony má tvar

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \Delta_A + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (1.2)$$

kde první dva členy popisují kinetickou energii elektronů a jader, třetí člen coulombovský potenciál mezi elektrony, čtvrtý člen potenciál mezi jádry a elektrony a poslední člen potenciál mezi jádry. Vzdálenost mezi elektronem  $i$  a jádrem  $A$  je  $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ , analogicky vzdálenost mezi jádry  $A$  a  $B$  je  $R_{AB}$  a mezi elektrony  $i$  a  $j$   $r_{ij}$ . Označíme-li poslední trojici členů hamiltoniánu (1.2)  $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , vyjadřující veškerou coulombovskou interakci elektronů a jader, lze Schrödingerovu rovnici napsat ve tvaru

$$\left[ - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \Delta_A + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = E_{tot} |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle. \quad (1.3)$$

Neboť hmotnosti jader jsou mnohem větší než hmotnosti elektronů, a to alespoň o tři řády, pohybují se jádra podstatně pomaleji než elektrony. Z tohoto důvodu lze použít aproximaci a uvažovat pohyb elektronů v poli nehybných jader. Naopak vliv elektronů na pohyb jader se v tomto přiblížení popisuje pomocí efektivního pole, jež elektrony vytvářejí a na jehož změny jádra reagují. Vlnovou funkci lze proto separovat na jadernou a elektronovou část [7]

$$|\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = \sum_l |\Omega_l(\mathbf{R})\rangle |\Psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle, \quad (1.4)$$

kde vlnové funkce  $|\Psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$  závisejí na polohách elektronů  $\mathbf{r}$  explicitně a na polohách jader  $\mathbf{R}$  parametricky.

Předpokládáme, že vlnové funkce  $|\Psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$  splňují Schrödingerovu rovnici s pevnými polohami jader [8]

$$\left[ -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] |\Psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = U_l(\mathbf{R}) |\Psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle, \quad (1.5)$$

kde elektronové energie  $U_l(\mathbf{R})$  závisejí na polohách jader  $\mathbf{R}$  parametricky. Jakožto řešení rovnice (1.5) tvoří vlnové funkce  $|\Psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$  úplný ortonormální systém [9].

Dosazením rozvoje vlnové funkce  $|\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$  (1.4) do rovnice (1.3), vynásobením zleva  $\langle \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) |$  a integrací přes elektronové souřadnice  $\mathbf{r}$  dostaneme [7]

$$\left[ -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \Delta_A + U_k(\mathbf{R}) \right] |\Omega_k(\mathbf{R})\rangle + \sum_l \hat{\Lambda}_{kl} |\Omega_l(\mathbf{R})\rangle = E_{tot} |\Omega_k(\mathbf{R})\rangle, \quad (1.6)$$

kde

$$\hat{\Lambda}_{kl} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} [\langle \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Delta_A | \Psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle + 2 \langle \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_A | \Psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle \nabla_A]$$

je operátor působící na  $|\Omega_l(\mathbf{R})\rangle$ .

Jelikož hamiltonián (1.2) je reálný, lze i funkce  $|\Psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$  volit reálné. Derivací normalizační podmínky  $\langle \Psi_k | \Psi_k \rangle = 1$  podle  $\mathbf{R}_A$  získáme

$$\langle \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_A | \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle = 0$$

a přepsáním rovnice (1.6) obdržíme rovnici pro pohyb jader

$$\begin{aligned} & \left[ -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \Delta_A + U_k(\mathbf{R}) - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \langle \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Delta_A | \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle \right] |\Omega_k(\mathbf{R})\rangle \\ & = E_{tot} |\Omega_k(\mathbf{R})\rangle + \sum_{l(\neq k)} \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} [\langle \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Delta_A | \Psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle \\ & \quad + 2 \langle \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_A | \Psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle \nabla_A] |\Omega_l(\mathbf{R})\rangle. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Tato rovnice je přesná [7].

Konají-li jádra malé pohyby okolo svých rovnovážných poloh a jsou-li elektronové hladiny dostatečně daleko od sebe, lze druhý člen na pravé straně rovnice (1.7) zanedbat – jinými slovy předpokládáme, že pravděpodobnost excitací elektronových hladin v důsledku pohybu jader je zanedbatelná a v rovnici (1.6) pokládáme všechny nediagonální složky operátoru  $\hat{\Lambda}_{kl}$  rovny nule –, čímž získáme tzv. *adiabatickou aproximaci*

$$\begin{aligned} & \left[ -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \Delta_A + U_k(\mathbf{R}) - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \langle \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Delta_A | \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle \right] |\Omega_k(\mathbf{R})\rangle \\ & = E_{tot} |\Omega_k(\mathbf{R})\rangle. \end{aligned} \quad (1.8)$$

V této aproximaci elektronová energie

$$U_k(\mathbf{R}) = \langle \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle$$

hraje roli potenciálu pro jaderný pohyb – pohyb jader se uskutečňuje po nadploše potenciální energie dané funkcí  $U_k(\mathbf{R})$  [10] – a rozvoj vlnové funkce (1.4) se redukuje na jediný člen

$$|\Phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = |\Omega_k(\mathbf{R})\rangle |\Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle. \quad (1.9)$$

Zanedbáním třetího členu v závorce na levé straně rovnice (1.8), který bývá obvykle malý, získáme tzv. *Bornovu–Oppenheimerovu aproximaci*

$$\left[ -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \Delta_A + U_k(\mathbf{R}) \right] |\Omega_k(\mathbf{R})\rangle = E_{tot} |\Omega_k(\mathbf{R})\rangle. \quad (1.10)$$

Obecné řešení Schrödingerovy rovnice (1.3) lze zapsat jako lineární kombinaci funkcí  $|\Phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$  získaných v adiabatické aproximaci (1.8) [8]

$$|\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = \sum_k a_k(\mathbf{R}) |\Phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle, \quad (1.11)$$

kde  $a_k$  jsou příslušné koeficienty.

## 1.2.2 Hartreeho–Fockova metoda

V rámci adiabatické nebo Bornovy–Oppenheimerovy aproximace nelze nalézt přesné řešení elektronové Schrödingerovy rovnice<sup>1</sup>

$$\hat{H}_e |\Psi\rangle = \left[ -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (1.12)$$

Jednou ze základních metod, jak najít přibližné řešení této rovnice, je Hartreeho–Fockova metoda.

V této metodě je  $N$ -elektronová vlnová funkce uvažována ve tvaru jednoho Slaterova determinantu

$$\Psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix},$$

kde  $\chi_i(j)$  jsou jednoelektronové vlnové funkce, tzv. spinorbitaly, které lze zapsat jako součin prostorové části  $\psi_i(\mathbf{r}_j)$  a spinové části  $\eta_i(\sigma_{zj})$ , kde  $\sigma_{zj}$  označuje projekci spinu do osy  $z$ ,

$$\chi_i(j) \equiv \chi_i(\mathbf{r}_j, \sigma_{zj}) = \psi_i(\mathbf{r}_j) \eta_i(\sigma_{zj}).$$

Dále se předpokládá, že platí relace ortogonality [10]

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (1.13)$$

<sup>1</sup>Od rovnice (1.5) se rovnice (1.12) liší pouze potenciální energií vzájemné repulze jader, která v Bornově–Oppenheimerově aproximaci vystupuje jako konstanta, a řešením obou rovnic jsou tudíž tytéž vlastní stavy.

Hartreeho–Fockovy rovnice se odvozují variační metodou; hledá se minimum funkcionálu energie [8]

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle$$

s okrajovou podmínkou (1.13). Nutnou podmínku pro minimum lze vyjádřit ve tvaru variace

$$\delta \left\{ E[\Psi] - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}) \right\} = 0. \quad (1.14)$$

Elektronový hamiltonián  $\hat{H}_e$  z rovnice (1.12) lze zapsat ve tvaru

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (1.15)$$

Jednoelektronový hamiltonián je definován předpisem

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}.$$

Příspěvek tohoto hamiltoniánu k celkové energii  $E$  je roven

$$H_{ii} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1.$$

Příspěvky dvouelektronového operátoru  $1/r_{ij}$  zapíšeme pomocí *coulombovského integrálu*  $J_{ij}$  a *výměnného integrálu*  $K_{ij}$ , které jsou definovány předpisy

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

$$K_{ij} = \iint \psi_j^*(\mathbf{r}_1) \psi_i^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Celkovou elektronovou energii  $E$  pak lze vyjádřit jako [8]

$$E = \sum_{i=1}^N H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N [J_{ij} - \delta(\sigma_{zi}, \sigma_{zj}) K_{ij}],$$

kde  $\delta(\sigma_{zi}, \sigma_{zj})$  zapřičiňuje, že výměnný integrál je započten, jen když mají dané dva elektrony stejný spin.

Řešením problému (1.14) jsou *Hartreeho–Fockovy rovnice* [8]

$$\left[ \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \sum_{j(\neq i)}^N \left( \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 - \delta(\sigma_{zi}, \sigma_{zj}) \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \hat{P}_{ij} \right) \right] \psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1), \quad (1.16)$$

kde  $\hat{P}_{ij}$  je permutační operátor, zaměňující indexy  $i$  a  $j$ . Veličina  $\varepsilon_i$  označuje jednoelektronové energie, přičemž se jedná o diagonální prvky matice Lagrangeových multiplikátorů  $\{\varepsilon_{ij}\}$  v takové bázi  $\psi_i$ , v níž je tato matice diagonální (neboli matice  $\{\varepsilon_{ij}\}$  přejde unitární transformací  $\psi_i$  na diagonální tvar s diagonálními prvky  $\varepsilon_i$ ) [8, 10]. Operátor na levé straně (1.16) se nazývá Fockův operátor  $\hat{F}$ , díky čemuž lze Hartreeho–Fockovy rovnice napsat ve tvaru

$$\hat{F} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (1.17)$$

### 1.2.3 Uzavřené slupky

V případě systémů s uzavřenými slupkami (*closed shell systems*) se na každé obsazené energetické hladině nacházejí dva elektrony s opačným spinem, celkový spin systému je tedy nulový. Od sumací přes jednotlivé elektrony lze přejít k sumacím přes obsazené energetické hladiny, kterých je  $N/2$ . Celkovou energii tak lze přepsat do tvaru [8]

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} H_{ii} + \sum_{i,j}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^{N/2} (\varepsilon_i + H_{ii}).$$

V Hartreeho–Fockových rovnicích (1.16) lze vyloučit závislost Fockova operátoru na spinu, čímž získáme tzv. „*restricted*“ Hartreeho–Fockovy rovnice [8]

$$\left[ \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=1}^{N/2} \left( 2 \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 - \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}_2)\psi_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \hat{P}_{ij} \right) \right] \psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1).$$

Vlnové funkce  $|\psi_i\rangle$  vyjádříme jako lineární kombinaci atomových orbitalů

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu} c_{\mu i} |\phi_{\mu}\rangle, \quad (1.18)$$

kde množina  $\{|\phi_{\mu}\rangle\}$  je ortonormální.

Maticové elementy  $H_{ii}$ ,  $J_{ij}$  a  $K_{ij}$  se transformují do báze atomových orbitalů vztahy

$$\begin{aligned} H_{ii} &= \sum_{\mu,\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} H_{\mu\nu}, \\ J_{ij} &= \sum_{\mu,\nu,\lambda,\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} (\mu\nu|\lambda\sigma), \\ K_{ij} &= \sum_{\mu,\nu,\lambda,\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} (\mu\sigma|\lambda\nu), \end{aligned}$$

kde

$$H_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \hat{h} | \phi_{\nu} \rangle \quad (1.19)$$

a  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  je tzv. dvuelektronový integrál (v chemické notaci), definovaný vztahem

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \langle \phi_{\mu}(\mathbf{r}_1)\phi_{\lambda}(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1)\phi_{\sigma}(\mathbf{r}_2) \rangle.$$

Rozlišujeme jedno-, dvou-, tří- a čtyřcentrové dvuelektronové integrály.

Transformací rovnice (1.17) do báze atomových orbitalů získáme *Roothaanovy rovnice pro uzavřené slupky* [8, 11]

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \sum_{\nu} \varepsilon_i S_{\mu\nu} c_{\nu i}, \quad (1.20)$$

kde  $F_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \hat{F} | \phi_{\nu} \rangle$  je Fockova matice a  $S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle$  matice překryvu (překryvový integrál).

Zavedením matice hustoty

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{occ} c_{\mu i}^* c_{\nu i},$$

kde  $occ$  nad sumou značí sumaci pouze přes zaplněné hladiny, lze Fockovu matici vyjádřit ve tvaru [8]

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu) \right].$$

### 1.2.4 Metoda konfigurační interakce

Zatímco v případě Hartreeho–Fockovy metody se  $N$ -elektronová vlnová funkce uvažuje ve tvaru jednoho Slaterova determinantu, u metody konfigurační interakce (CI) se používá rozvoj do více Slaterových determinantů. Uvažujeme-li základní stav ve tvaru  $|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_a\chi_b\dots\chi_N\rangle$ , lze vlnové funkce monoexcitací zapsat ve tvaru  $|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_r\chi_b\dots\chi_N\rangle$ , kde spinorbital  $\chi_a$  je nahrazen spinorbitalem  $\chi_r$ . Biexcitované konfigurace  $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_r\chi_s\dots\chi_N\rangle$  vzniknou nahrazením spinorbitalů  $\chi_a$  a  $\chi_b$  spinorbitaly  $\chi_r$  a  $\chi_s$ . Konstrukce víceexcitovaných konfigurací se provede analogicky. Výsledná vlnová funkce se napíše ve tvaru [10]

$$|\Psi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{a,r} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b} \sum_{r<s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (1.21)$$

Rozvojové koeficienty  $\{c_i\} = \{c_0, c_a^r, c_{ab}^{rs}, \dots\}$  lze určit Ritzovým variačním principem, a sice pomocí vlastního problému typu [8]

$$\sum_j H_{ij} c_j = E \sum_j S_{ij} c_j,$$

kde  $H_{ij}$  je matice hamiltoniánu  $\hat{H}_e$  (1.15) v bázi  $\{|\Psi_i\rangle\} = \{|\Psi_0\rangle, |\Psi_a^r\rangle, |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, \dots\}$ .

Pokud je množina spinorbitalů  $\{\chi_i\}$  úplná, je úplná i množina všech Slaterových determinantů z nich sestavených [10]. Pokud je báze spinorbitalů nekonečná, lze z nich zřejmě sestavit nekonečně mnoho  $N$ -elektronových Slaterových determinantů. Použitím úplného systému Slaterových determinantů lze získat přesnou nerelativistickou energii základního stavu  $N$ -elektronového systému v rámci Bornovy–Oppenheimerovy aproximace, a to jako nejnižší vlastní číslo příslušného hamiltoniánu (1.15) [10]. Použitím vlnové funkce (1.21) je započtena korelace pohybu elektronů pro paralelní i antiparalelní spiny [8]. Rozdíl přesné energie v rámci Bornovy–Oppenheimerovy aproximace a HF limity energie základního stavu se nazývá korelační energie.

V praxi se používá pouze omezená báze spinorbitalů  $\{\chi_i\}_{i=1}^{2K}$ . I tato konečná báze ovšem vede na velké množství Slaterových determinantů, proto se v praxi zpravidla omezujeme pouze na některé konfigurace [8]. Potom se používá označení například CI-SD, CI-SDT, CI-SDQ, CI-SDTQ apod., kde písmena za spojovníkem označují, které konfigurace jsou v CI rozvoji zahrnuty: monoexcitované (S), biexcitované (D), triexcitované (T) a tetraexcitované (Q). Použití všech možných konfigurací vzniklých z  $2K$  spinorbitalů se nazývá plná konfigurační interakce (FCI).

## 1.2.5 Semiempirické metody

Hartreeho–Fockovy rovnice nebo Roothaanovy rovnice patří mezi tzv. ab initio metody, při nichž řešíme Schrödingerovu rovnici přímo. Výpočetní náročnost těchto problémů nicméně velmi rychle roste s velikostí molekuly, a proto je nutné, zejména u velkých molekul, použít zjednodušení. Tyto metody se nazývají semiempirické. Mezi hlavní zjednodušení patří zmenšení báze atomových orbitalů – uvažuje se například pouze valenční báze – nebo zanedbání některých dvouelektronových integrálů. [8]

Semiempirických metod bylo vyvinuto značné množství, zpravidla se označují zkratkou jejich anglického názvu. Při metodě CNDO (*complete neglect of differential overlap*) je v Roothaanových rovnicích uvažována jednotková překryvová matice  $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$ . Dále dochází k zanedbání většiny dvouelektronových integrálů  $(\mu\nu|\lambda\sigma) = \delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}(\mu\mu|\lambda\lambda)$  a zavádí se parametr (repulzní integrál)  $\gamma_{AB} = (\mu\mu|\lambda\lambda)$ , který závisí pouze na charakteru atomů  $A$  a  $B$  [8, 12]. Lepší výsledky poskytuje metoda INDO (*intermediate neglect of differential overlap*), v níž jsou přesně počítány jednocentrové dvouelektronové integrály  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ , zbylé parametrizace se podobají CNDO [8, 13]. V metodě NDDO (*neglect of diatomic differential overlap*) se zanedbávají všechny integrály obsahující součiny  $\phi_\mu(\mathbf{r}_i)\phi_\nu(\mathbf{r}_i)$ , kde orbitaly  $\phi_\mu$  a  $\phi_\nu$  přísluší různým atomům, zbylé dvouelektronové integrály se počítají přesně [8, 12]. Zdokonalená parametrizace metody INDO se nazývá MINDO (*modified INDO*).

## 1.2.6 Metoda MNDO

V této práci byla použita metoda MNDO (*modified neglect of diatomic overlap*). Vychází z metody NDDO, jejíž parametry byly modifikovány a představeny v pracích M. J. S. Dewara a W. Thiela [14, 15]. Metoda MNDO je omezena na molekuly s uzavřenými slupkami a na valenční elektrony, jejichž pohyb se odehrává v poli nehybných jader a efektivním poli elektronů vnitřních slupek.

Molekulový orbital valenční slupky je popsán ansatzem LCAO (1.18), přičemž je použita minimální valenční báze atomových orbitalů. Koefficienty  $c_{\mu i}$  jsou určeny Roothaanovými rovnicemi (1.20) s jednotkovou překryvovou maticí  $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$ , stejně jako u metody NDDO. Prvky Fockovy matice  $F_{\mu\nu}$  lze zapsat jako součet jednoelektronové části  $H_{\mu\nu}$  (1.19) a části dvouelektronové  $G_{\mu\nu}$ ,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}.$$

Celková elektronová energie je určena vztahem [14]

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}).$$

Prvky Fockovy matice lze napsat ve tvaru [14]

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu,B} + \sum_{\mu \in A} P_{\nu\nu} [(\mu\mu|\nu\nu) - \frac{1}{2}(\mu\nu|\mu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma \in B} P_{\lambda\sigma} (\mu\mu|\lambda\sigma),$$

$$F_{\mu\nu} = \sum_B V_{\mu\nu,B} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} [3(\mu\nu|\mu\nu) - (\mu\mu|\nu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma \in B} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma),$$

$$F_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu \in A} \sum_{\sigma \in B} P_{\nu\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma),$$

kde

- $U_{\mu\mu}$  jsou jednocentrové jednoelektronové energie neboli součet kinetické energie elektronu v orbitalu  $\phi_\mu$  a jeho potenciální energie vůči jádru  $A$ ,
- $(\mu\mu|\nu\nu) = g_{\mu\nu}$  a  $(\mu\nu|\mu\nu) = h_{\mu\nu}$  představují jednocentrové dvouelektronové repulzní integrály, coulombovský a výměnný,
- $\beta_{\mu\lambda}$  jsou dvoucentrové jednoelektronové rezonanční integrály,
- $V_{\mu\nu,B}$  popisuje dvoucentrovou jednoelektronovou atrakci mezi nábojovou hustotou  $\psi_\mu\psi_\nu$  na atomu  $A$  a jádrem  $B$ ,
- $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  jsou dvoucentrové dvouelektronové repulzní integrály.

Jednocentrové integrály  $U_{\mu\mu}$ ,  $h_{\mu\nu}$  a  $g_{\mu\nu}$  jsou určeny tzv. Oleariho metodou [16], při níž jsou teoreticky určené energie valenčních stavů fitovány na příslušná spektroskopická data.

Dvoucentrové repulzní integrály  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ , určující energii mezi nábojovými hustotami  $\phi_\mu\phi_\nu$  atomu  $A$  a  $\phi_\lambda\phi_\sigma$  atomu  $B$ , jsou dány semiempiricky multipólovým rozvojem [14]

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m [M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B],$$

kde index  $l_i$  popisuje řád multipólu a  $m$  jeho orientaci. Každý multipól  $M_{lm}$  je popsán jako  $2^l$  bodových nábojů velikosti  $2^{-l}$  elementárního náboje vzdálených  $D_l$ . Interakce dvou multipólů je určena pomocí vztahu [14]

$$[M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B] = \frac{e^2}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2^{l_1}} \sum_{j=1}^{2^{l_2}} f_1(R_{ij}),$$

kde  $R_{ij}$  je vzdálenost bodových nábojů  $i$  a  $j$ . Pro semiempirickou funkci  $f_1$  se používá Dewarova–Sabelliho–Klopmanova aproximace [17, 14]

$$f_1(R_{ij}) = [R_{ij}^2 + (\rho_{l_1} + \rho_{l_2})^2]^{-1/2},$$

kde  $\rho_l$  charakterizuje příslušný multipól řádu  $l$ . Hodnoty  $\rho_l$  pro monopól, dipól a kvadrupól jsou stanoveny tak, aby dávaly korektní limity výrazu v hranaté závorce pro vzdálenost jader  $R_{AB} \rightarrow 0$  a  $R_{AB} \rightarrow \infty$ . Pro  $R_{AB} \rightarrow 0$  musí výraz konvergovat ke klasickým hodnotám, pro  $R_{AB} \rightarrow \infty$  musí odpovídat semiempirickým hodnotám pro jednocentrové integrály.

Přitažlivá atrakce mezi nábojovou hustotou na atomu  $A$  a jádrem  $B$  je popsána vztahem [14]

$$V_{\mu\nu,B} = -Z_B(\mu^A \nu^A, s^B s^B).^2 \quad (1.22)$$

Dvoucentrové rezonanční integrály jsou dány vztahem [14]

$$\beta_{\mu\lambda} = \frac{1}{2}(\beta_\mu^A + \beta_\lambda^B)S_{\mu\lambda},$$

kde  $\beta_\mu^A$  je empirický parametr charakteristický pro atomový orbital  $\phi_\mu$  na atomu  $A$ . Překryvová matice  $S_{\mu\lambda}$  zde není jednotková a musí se spočítat.

---

<sup>2</sup>Původně práce Dewara a Thiela [14] rovnice 1.22 obsahuje funkci  $f_2$ , již však autoři záhy pokládají rovnou nule.



Celková energie molekuly  $E_{tot}$  je dána součtem elektronové energie  $E_{el}$  a energie repulze jader  $E_{AB}^{core}$ , jež je dána vztahem [14]

$$E_{AB}^{core} = Z_A Z_B (s^A s^A, s^B s^B) + f_3(R_{AB}).$$

Funkce  $f_3$  je určena ryze empirickou rovnicí [14]

$$f_3(R_{AB}) = Z_A Z_B (s^A s^A, s^B s^B) [\exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB})],$$

kde  $\alpha_A$  je parametr typický pro atom  $A$ . Výjimkou jsou páry N–H a O–H, pro něž se používá výhodnější, modifikovaná verze [14]

$$f_3(R_{XH}) = Z_X Z_H (s^X s^X, s^H s^H) \left[ \frac{R_{XH}}{\text{Å}} \exp(-\alpha_X R_{XH}) + \exp(-\alpha_H R_{XH}) \right],$$

kde  $X = N, O$ .

Pro zpřesnění výpočtu byly na základě metody MNDO vyvinuty korekce k této metodě. Příkladem jsou například ortogonalizační korekce označované OM $x$ , kde  $x=1, 2, 3$  [18]. Metoda se pak označuje OM $x$ /MNDO.

### 1.2.7 Kónické intersekcce

V oblastech, kde jsou nadplochy potenciální energie dvou stavů degenerované, Bornova–Oppenheimerova aproximace selhává a je nutné započítat neadiabatické efekty: pohyb jaderných stupňů volnosti nelze popisovat po jediné nadploše potenciální energie. Pokud rozdíl energií elektronových stavů v místě křížení závisí lineárně na (zobecněných) souřadnicích jader, nazývá se toto křížení *kónická intersekcce* [19]; nadplochy energie v této oblasti pak vytvářejí charakteristický dvojkruželovitý útvar (viz Obrázek 1.1). Podprostor konfiguračního prostoru, kde degenerace zaniká lineárně, se nazývá *branching space* nebo *g-h space*<sup>3</sup>, který je pro molekuly se sudým počtem elektronů dvoudimenzionální; potom je dán dvěma vektory  $\mathbf{g}$  a  $\mathbf{h}$  [19]. Vektor rozdílu gradientů<sup>4</sup>  $\mathbf{g} = \mathbf{g}_{ij}$  a vektor mezistavového párování<sup>5</sup>  $\mathbf{h} = \mathbf{h}_{ij}$  jsou definovány vztahy [20]

$$\begin{aligned} \mathbf{g}_{ij}(\mathbf{R}) &= \mathbf{C}_i^\dagger [\nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{H}] \mathbf{C}_i - \mathbf{C}_j^\dagger [\nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{H}] \mathbf{C}_j, \\ \mathbf{h}_{ij}(\mathbf{R}) &= \mathbf{C}_i^\dagger [\nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{H}] \mathbf{C}_j, \end{aligned} \quad (1.23)$$

kde  $\mathbf{C}_i$  je vektor CI koeficientů stavu  $i$  a  $\mathbf{H}$  je CI Hamiltonova matice. Ortogonální doplněk *branching space* se označuje *seam space*, případně pouze *seam*.

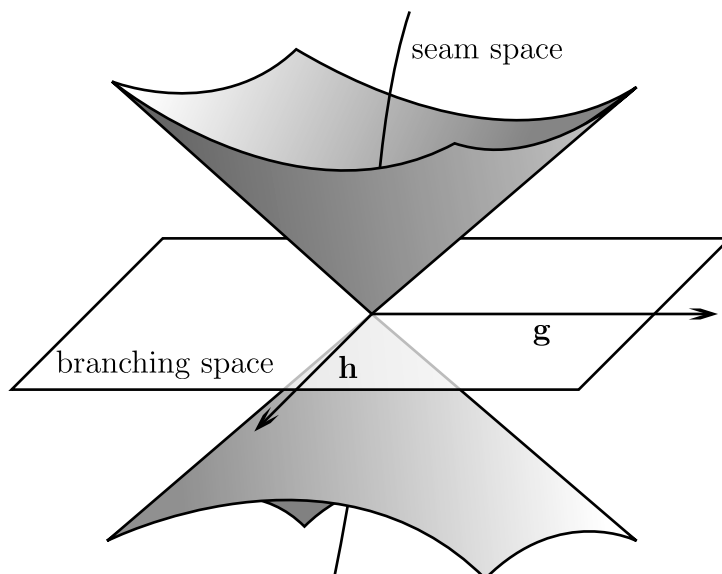
Počet nezávislých vnitřních souřadnic molekuly s  $M$  atomy je  $3M - 6$  (zbylé stupně volnosti jsou 3 translační a 3 rotační); takový je počet vibračních módů. Degenerace dvou stavů zaniká libovolnou změnou vnitřních souřadnic v rámci dvoudimenzionálního *branching space*, počet vibračních stupňů volnosti potřebných k protnutí dvou elektronových stavů se tedy rovná  $3N - 8$  [19].

Kónické intersekcce hrají významnou roli v molekulární spektroskopii a dynamice chemických reakcí [19]. Pokud je oblast kónické intersekcce dosažitelná ve stavu s vyšší energií, může nastat ultrarychlý nezářivý přechod do stavu s nižší energií. Tento jev byl pozorován u řady molekul od nejjednodušších až po složité organické molekuly jako retinal. [20]

<sup>3</sup>Ustálený český překlad pravděpodobně neexistuje, a proto se zde držíme anglických termínů.

<sup>4</sup>anglicky *gradient difference vector*

<sup>5</sup>anglicky *gradient of the interstate coupling*



Obrázek 1.1: Schéma kónické intersekcce. Degenerace stavů zaniká posunem v *branching space*, určeném vektory  $\mathbf{g}$  a  $\mathbf{h}$ ; *seam space* je zde reprezentován čarou

## 1.3 Molekulová dynamika

V Bornově–Oppenheimerově aproximaci lze celkovou vlnovou funkci molekuly vyjádřit jako součin jaderné a elektronové části (1.9). Elektronová část vlnové funkce je dána nečasovou Schrödingerovou rovnicí (1.12). Pohyb jader lze následně řešit klasicky: jádra se pohybují po povrchu potenciální energie  $U$  dané elektronovou Schrödingerovou rovnicí (1.5) [21]. Tento pohyb je popsán Newtonovými pohybovými rovnicemi

$$M_A \ddot{\mathbf{R}}_A(t) = \mathbf{F}_A,$$

kde síla  $\mathbf{F}_A$  působící na jádro  $A$  je dána gradientem potenciálu

$$\mathbf{F}_A = -\nabla_A U(\mathbf{R}(t)).$$

Bornova–Oppenheimerova aproximace ovšem selhává, pokud je rozdíl energií dvou elektronových stavů příliš malý: například pokud se nadplochy potenciální energie kříží nebo pokud je rozdíl energií srovnatelný s velikostí neadiabatického párování<sup>6</sup> [4]. V těchto případech je nutné započítat neadiabatické efekty; to lze provést například pomocí Tullyho elektronových přeskoků<sup>7</sup>.

### 1.3.1 Tullyho elektronové přeskoky

Elektronovou vlnovou funkci lze rozvinout do řady

$$|\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle = \sum_i c_i(t) |\phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle,$$

kde vlnové funkce  $|\phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$  splňují relace ortogonalit. Nejčastěji volíme bázi tvořenou řešeními Schrödingerovy rovnice v adiabatické aproximaci. Dosazením

<sup>6</sup>anglicky *non-adiabatic coupling*

<sup>7</sup>V anglické literatuře se nejčastěji používá termín *Tully's fewest switches surface hopping algorithm*, případně jeho obměny. V této práci je použit volný překlad „Tullyho elektronové přeskoky“.

tohoto rozvoje do Schrödingerovy rovnice (1.1), vynásobením zleva  $\langle \phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) |$  a integrováním přes souřadnice elektronů dostaneme rovnici [21]

$$i \frac{dc_j(t)}{dt} = \sum_i c_i(t) [H_{ji} - i \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{ji}],$$

kde

$$H_{ji}(\mathbf{R}) = \langle \phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \left[ -\frac{1}{2} \sum_k \Delta_k + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] | \phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle,$$

$$\mathbf{d}_{ji}(\mathbf{R}) = \langle \phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | \phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle$$

a  $\dot{\mathbf{R}}$  jsou rychlosti jader. Potenciál  $V$  zde zahrnuje coulombovskou interakci mezi elektrony a mezi elektrony a jádry. V bázi řešení Schrödingerovy rovnice v adiabatické aproximaci je  $H_{ji}$  diagonální a rovnice se zjednoduší na [21]

$$i \frac{dc_j(t)}{dt} = c_j(t) \varepsilon_j - i \sum_i c_i(t) \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{ji}, \quad (1.24)$$

Integrací podél trajektorie jsou získány amplitudy  $c_i(t)$  každého stavu, podle nichž se rozhoduje, zda dojde k přeskoku na jinou klasickou trajektorii.

Je nutné, aby bylo přeskoky dosaženo statistického rozdělení obsazených stavů odpovídajících integrací rovnice (1.24). Požadujeme, aby počet stavů byl minimalizován, jelikož velké množství přeskoků by efektivně vedlo k trajektoriím po průměru jednotlivých nadploch potenciální energie. Uvažuje se, že se přeskok odehrává v infinitezimálním časovém intervalu na základě stochastického kritéria.

Pravděpodobnost, že elektron přeskóčí ze stavu  $i$  do libovolného jiného stavu během infinitezimálního časového intervalu  $dt$ , je [21]

$$P_i(t) dt = \frac{2}{c_i^* c_i} \sum_j \Re(c_i^* c_j \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{ij}) dt.$$

Integrací získáme pravděpodobnost přeskoku ze stavu  $i$  během časového intervalu  $\Delta t$  [21]

$$P_i = \frac{2}{c_i^* c_i} \sum_j \int_t^{t+\Delta t} \Re(c_i^* c_j \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{ij}) dt.$$

Tato pravděpodobnost je dána jako součet pravděpodobností  $P_{ij}$ , že elektron přeskóčí ze stavu  $i$  do stavu  $j$ . Pravděpodobnost přeskoku ze stavu  $i$  do stavu  $j$  tedy je [21]

$$P_{ij} = \frac{2}{c_i^* c_i} \int_t^{t+\Delta t} \Re(c_i^* c_j \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{ij}) dt. \quad (1.25)$$

Aby bylo zamezeno nefyzikálním případům  $P_{ij} < 0$ , definuje se pravděpodobnost přeskoku vztahem

$$g_{ij} = \max(P_{ij}, 0). \quad (1.26)$$

K přeskoku ze stavu  $i$  do stavu  $k$  dojde, pokud je splněna podmínka [21]

$$\sum_j^k g_{ij} < \xi < \sum_j^{k+1} g_{ij}, \quad (1.27)$$

kde  $\xi \in (0,1)$  je pseudonáhodné číslo, jež je generováno v každém časovém kroku.

### 1.3.2 Korekce rychlostí

Při Tullyho přeskoků je porušen zákon zachování energie [21]. Aby se celková energie systému zachovávala, je nutné provést korekci rychlostí [21, 4]. Tato korekce se obvykle provádí ve směru vektoru neadiabatického párování  $\mathbf{d}$ . Při přeskoků ze stavu  $i$  do stavu  $j$  je změna elektronové energie  $E_j - E_i$  kompenzována korekcí kinetické energie jader: rychlost každého jádra  $A$  je přeskálována vztahem [21]

$$\dot{\mathbf{R}}_A^{(j)} = \dot{\mathbf{R}}_A^{(i)} - \gamma_{ij} \frac{\mathbf{d}_{ij}^A}{M_A}, \quad (1.28)$$

kde  $\gamma_{ij}$  je hledaný škálovací faktor a

$$\mathbf{d}_{ji}^A(\mathbf{R}) = \langle \phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_A | \phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle.$$

V poslední rovnici se integruje pouze přes souřadnice elektronů.

Změna kinetické energie je

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_A M_A (\dot{\mathbf{R}}_A^{(j)})^2 - \frac{1}{2} \sum_A M_A (\dot{\mathbf{R}}_A^{(i)})^2 &= \\ &= \frac{1}{2} \sum_A M_A \left[ \gamma_{ij}^2 \frac{(\mathbf{d}_{ij}^A)^2}{M_A^2} - 2\gamma_{ij} \frac{\dot{\mathbf{R}}_A^{(i)} \cdot \mathbf{d}_{ij}^A}{M_A} \right] = a_{ij} \gamma_{ij}^2 - b_{ij} \gamma_{ij}, \end{aligned}$$

kde jsme označili

$$\begin{aligned} a_{ij} &= \frac{1}{2} \sum_A M_A \frac{(\mathbf{d}_{ij}^A)^2}{M_A^2}, \\ b_{ij} &= \sum_A \dot{\mathbf{R}}_A^{(i)} \cdot \mathbf{d}_{ij}^A. \end{aligned}$$

Škálovací faktor  $\gamma_{ij}$  je pak dán řešením kvadratické rovnice

$$a_{ij} \gamma_{ij}^2 - b_{ij} \gamma_{ij} - (E_j - E_i) = 0.$$

Je-li diskriminant  $D = b_{ij}^2 + 4a_{ij}(E_j - E_i)$  záporný, nemá rovnice v oboru reálných čísel řešení a přeskok nemůže nastat; v tomto případě pokládáme  $\gamma_{ij} = b_{ij}/a_{ij}$  a rychlosti jader jsou jednoduše obráceny [21]. Pokud je diskriminant  $D$  nezáporný, je škálový faktor [21]

$$\gamma_{ij} = \begin{cases} \frac{b_{ij} + \sqrt{D}}{2a_{ij}}, & \text{je-li } b_{ij} < 0, \\ \frac{b_{ij} - \sqrt{D}}{2a_{ij}}, & \text{je-li } b_{ij} \geq 0. \end{cases}$$

### 1.3.3 Implementace molekulové a elektronové dynamiky v MNDO

Program MNDO je semiempirický kvantově-chemický program vyvinutý skupinou prof. W. Thiela z ústavu Max-Planck-Institut für Kohlenforschung.

Základní algoritmus implementovaný v programu MNDO lze shrnout do následujících sedmi kroků [21]:

1. Inicializují se rychlosti, gradienty a amplitudy stavů.
2. Probíhá propagace souřadnic a rychlostí.
3. Provádějí se CI výpočty a vypočtou se gradienty a vektory neadiabatického párování  $\mathbf{d}_{ij}$  všech relevantních CI stavů.
4. Pouze v prvním kroku: uloží se energie, neadiabatická párování a koeficienty CI rozvoje a pokračuje se krokem 2.
5. Integruje se rovnice (1.24), vypočtou se hodnoty  $P_{ij}$ , dané rovnicí (1.25), a následně hodnoty  $g_{ij}$ , definované rovnicí (1.26).
6. Vygeneruje se náhodné číslo  $\xi$  a podle (1.27) se stanoví, zda dojde k přeskoku na jinou nadplochu potenciální energie. Pokud ano, korigují se rychlosti podle (1.28).
7. Uloží se všechny podstatné veličiny a následuje krok 2.

Na počátku jsou zadány souřadnice jader, jejich rychlosti a kvantový stav systému. Z počátečních sil na jádra jsou vypočteny potřebné gradienty. Pro časový vývoj pohybu jader je použit rychlostní Verletův algoritmus, jenž je vhodný pro popis dynamiky, při níž dochází k přeskokům mezi nadplochami potenciální energie, neboť souřadnice a rychlosti jader je nutné počítat v témže kroku [21].

V kroku 3 jsou spočteny všechny relevantní elektronové stavy, načež jsou seřazeny podle jejich energie. Při kónické intersekcii se ovšem může pořadí stavů změnit, což by vedlo na nefyzikální přeskok. K zamezení tohoto chování je použit princip maximálního překryvu. Je-li rozdíl energií dvou stavů menší než daná mez (výchozí hodnota je  $3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), jsou stavy sledovány a podle hodnoty  $\langle \phi^{CI}(t) | \phi^{CI}(t + \Delta t) \rangle$  jsou přeuspořádány všechny potřebné veličiny (energie, gradienty a vektory neadiabatického párování). Princip maximálního překryvu je rovněž použit pro sledování dvou orbitalů mezi dvěma časovými kroky molekulové dynamiky. [21]

Vektor neadiabatického párování  $\mathbf{d}_{ij}$  je v programu MNDO dán vztahem [21]

$$\mathbf{d}_{ij}(\mathbf{R}) = \frac{\mathbf{h}_{ij}(\mathbf{R})}{E_i - E_j}, \quad (1.29)$$

kde  $\mathbf{h}_{ij}$  je vektor mezistavového párování (viz rovnice (1.23)).

Skalární součin  $\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{ij}$  je vypočten buď přímo, nebo pomocí aproximace [21]

$$(\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{ij})(t + \Delta t/2) \approx \frac{1}{2\Delta t} [\langle \phi_i(t) | \phi_j(t + \Delta t) \rangle - \langle \phi_i(t + \Delta t) | \phi_j(t) \rangle],$$

jejíž výpočet je časově méně náročný.

V kroku 5 lze pro integraci rovnice (1.24) zvolit více metod: Rungeho–Kuttovy metody 2. a 4. řádu (RK2, RK4), Adamsovy–Bashforthovy metody typu prediktor-korektor (ABM2, ABM4) nebo exponenciální unitární propagátor (UP)

$$\exp\{-i\hat{H}_e(t + \Delta t)\Delta t\},$$

kde  $(\hat{H}_e)_{ij} = E_i\delta_{ij} - i\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{ji}$ . [21]

### 1.3.4 Gromacs

Gromacs (zkratka *GR*Oningen *MA*chine for *C*hemical *S*imulation) je volně stažitelný program sloužící k simulaci molekulové dynamiky. Jeho první verze byla vyvinuta v 90. letech na Univerzitě v Groningenu. Primárně se používá k simulacím biomakromolekul, například enzymů, ve vodném prostředí nebo v prostředí membrány. [22]

Na počátku je systém definován rozměry a tvarem (nejčastěji se používá kvádr s periodickými okrajovými podmínkami), typem a počtem všech molekul a souřadnicemi a rychlostmi všech atomů. Počáteční rychlosti lze vygenerovat pomocí Maxwellova–Boltzmannova rozdělení

$$p(v_{A,i}) = \sqrt{\frac{M_A}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{M_A v_A^2}{2k_B T}\right),$$

kde  $v_{A,i}$  jsou složky rychlosti atomu  $A$ ,  $k_B$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  termodynamická teplota.

Síla na každý atom je dána součtem vazebných interakcí, nevazebných interakcí a případně dalších speciálních sil.

Vazebná interakce mezi atomy  $A$  a  $B$  je popsána harmonickým potenciálem

$$V_h(R_{AB}) = -\frac{1}{2}k(R_{AB} - b)^2,$$

kde  $k$  je silová konstanta vazby a  $b$  její klidová délka; případně je použit kubický nebo Morseho potenciál. Vazebná interakce mezi třemi atomy je harmonická buď ve vazebném úhlu  $\theta$ , nebo v  $\cos\theta$ . Vazebná interakce mezi čtyřmi atomy je dána jako funkce dihedrálního úhlu  $\phi$ . [22]

Nevazebné interakce mezi dvojice atomů jsou dány jednak coulombovskou interakcí

$$V_C(R_{AB}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_A Q_B}{\epsilon_r R_{AB}},$$

kde relativní permitivita  $\epsilon_r$  zohledňuje případné dielektrické vlastnosti rozpouštědla, jednak Lenard-Jonesovým potenciálem

$$V_{LJ}(R_{AB}) = \frac{C_{AB}^{(12)}}{R_{AB}^{12}} - \frac{C_{AB}^{(6)}}{R_{AB}^6},$$

kde parametry  $C_{AB}^{(12)}$  a  $C_{AB}^{(6)}$  závisejí na typech atomů  $A$  a  $B$ . Místo Lenard-Jonesova potenciálu může být použit Buckinghamův potenciál, v němž je první člen Lenard-Jonesova potenciálu nahrazen exponenciálou. [22]

Speciální interakce se používají, je-li na systém kladeno nějaké další omezení: například lze požadovat, aby některé části molekuly zůstaly fixovány (*position restraints*), aby vzdálenost mezi dvěma atomy nepřekročila určitou prahovou hodnotu (*distance restraints*), případně lze klást omezení na úhly mezi atomy (*angle restraints*) nebo na orientaci molekul (*orientation restraints*).

### 1.3.5 Newton-X

Program Newton-X slouží k simulaci molekulové dynamiky, používá se zejména pro ultrarychlé procesy, například pro dynamiku excitovaných stavů. Neadiabatické procesy jsou v Newtonu-X simulovány Tullyho elektronovými přeskoky. [23]

Pro integraci Newtonových rovnic, popisujících pohyb jader, se používá rychlostní Verletův algoritmus [24, 25]

$$\begin{aligned}\mathbf{R}(t + \Delta t) &= \mathbf{R}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2, \\ \mathbf{v}(t + \Delta t) &= \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}[\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta t)]\Delta t,\end{aligned}$$

kde zrychlení jádra  $A$  je dáno gradientem energie elektronového stavu  $i$

$$\mathbf{a}_A = -\frac{1}{M}\nabla_A E_i(\mathbf{R}(t)).$$

Velkou výhodou programu Newton-X je, že umožňuje propojení s celou řadou kvantově chemických programů, například s programy Gaussian nebo Turbomole [23]. V této práci je použito spojení s programy MNDO99 a Gromacs. V různých programech tak lze provádět simulace na různých úrovních: systém je rozdělen do dvou oblastí, pro první z nich je použit kvantově-mechanický přístup (QM) v programu MNDO metodou OM2/MNDO, druhá oblast je popsána pomocí molekulové mechaniky (MM) v programu Gromacs. Tento hybridní přístup se označuje QM/MM. V každém kroku dynamiky jsou energie excitovaných stavů, jejich gradienty a vektory neadiabatického párování přeneseny z MNDO do prostředí Newtonu-X.

Celková energie systému je pak dána vztahem [5]

$$E_{tot} = E(\text{QM} + \text{MM}, \text{Gromacs}) - E(\text{QM}, \text{Gromacs}) + E(\text{QM}, \text{MNDO}), \quad (1.30)$$

kde text v kulatých závorkách označuje oblast výpočtu a použitý program.

## 1.4 Zkoumané molekuly

V této práci byly zkoumány konjugované polyeny se systematickými názvy

- ethen,
- buta-1,3-dien,
- *trans*-hexa-1,3,5-trien,
- *all-trans*-okta-1,3,5,7-tetraen,
- *all-trans*-deka-1,3,5,7,9-pentaen,
- *all-trans*-dodeka-1,3,5,7,9,11-hexaen,
- *all-trans*-tetradeka-1,3,5,7,9,11,13-heptaen,
- *all-trans*-hexadeka-1,3,5,7,9,11,13,15-oktaen,

- *all-trans*-oktadeka-1,3,5,7,9,11,13,15,17-nonaen,
- *all-trans*-ikosa-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19-dekaen,
- *all-trans*-dokosa-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21-undekaen.

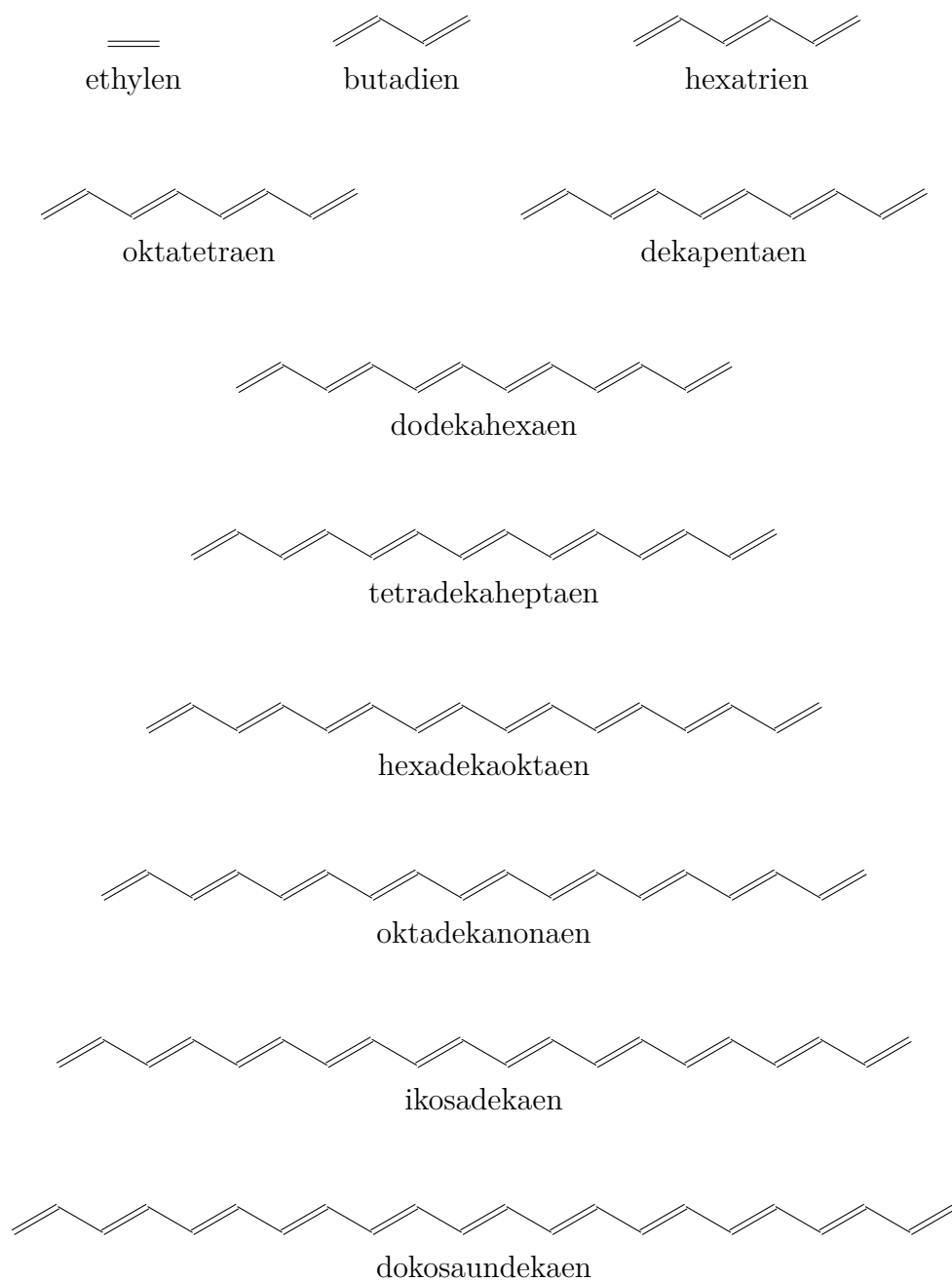
Pro přehlednost budou v textu dále uváděny bez lokantů.

Pro lineární konjugované polyeny je typické, že dochází ke střídání délek vazeb mezi atomy uhlíku v řetězci – střídání jednoduché a dvojně vazby. Jednou z významných vlastností těchto molekul, jež byly poprvé připraveny a spektroskopicky zkoumány v 30. letech minulého století [26], je jejich elektronové spektrum. Jejich excitované stavy se obvykle charakterizují pomocí ireducibilních reprezentací jejich bodové grupy  $C_{2h}$ :  $A_g$ ,  $B_g$ ,  $A_u$  a  $B_u$  [27]; ethen má vyšší symetrii, jíž odpovídá bodová grupa  $D_{2h}$ . Zatímco první excitovaný stav má obvykle symetrii  ${}^1A_g^-$ , druhý má symetrii  ${}^1B_u^+$ ; výjimkou je hexatrien, jenž má symetrie prvních dvou excitovaných stavů opačné [3]. Základní stav má symetrii  ${}^1A_g^-$ , stejnou jako první excitovaný stav [27].

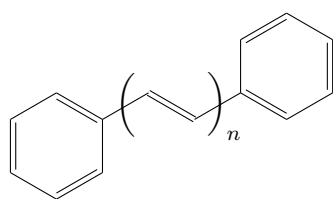
Experimentálně zjištěné doby života excitovaných stavů zkoumaných polyenů byly nalezeny pouze pro butadien [28], hexatrien [29, 30] a oktatetraen [30, 31]. Nicméně nabízí se srovnání s chemicky příbuznými molekulami, a to těmi, které v řetězci mají stejný počet dvojných vazeb neboli stejný počet  $\pi$ -elektronů. Doby života polyenů i příbuzných molekul jsou shrnuty v Tabulce 1.1. Leopold et al. [30] naměřili dobu života dodekapentaenu, uhlovodíku s pěti dvojnými vazbami. Bachilo, Spangler a Gillbro [32] určili doby života  $\alpha,\omega$ -difenylnpolyenů v  $n$ -hexanu a toluenu. Při porovnávání těchto časů ovšem je třeba brát v potaz, že kromě dvojných vazeb v řetězci obsahují dvojně vazby i fenylové skupiny na jeho koncích. Pro porovnání mohou u dlouhých polyenů posloužit karotenoidy, například lutein [33] a zeaxantin [34].

Při teoretickém studiu dob života excitovaných stavů lineárních polyenů je nutné nejprve zjistit správné pořadí excitovaných stavů, což je obtížné, jelikož je nutné uvažovat biexcitované konfigurace [27]. Vzhledem k poměrně složitému charakteru elektronového spektra polyenů je nezbytné použít přesné metody jako MRCI nebo CASPT2, jež ovšem pro větší molekuly vyžadují příliš velký výpočetní čas [27]. Přesnost jednotlivých post-HF, DFT i semiempirických metod byla předmětem zkoumání v pracích Cajzla [1] a Fatkové [2]. Fatková et al. [3] uvádějí doby života prvních dvou excitovaných stavů polyenů, získaných pomocí semiempirické OM2/MNDO dynamiky (viz Tabulka 1.2).

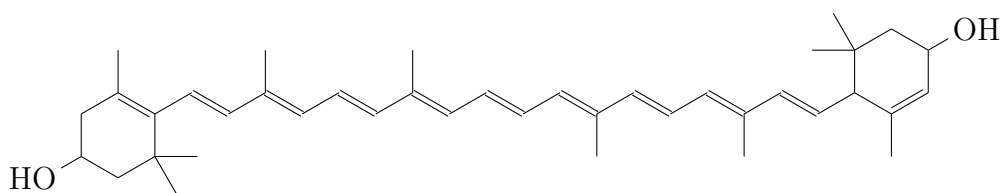




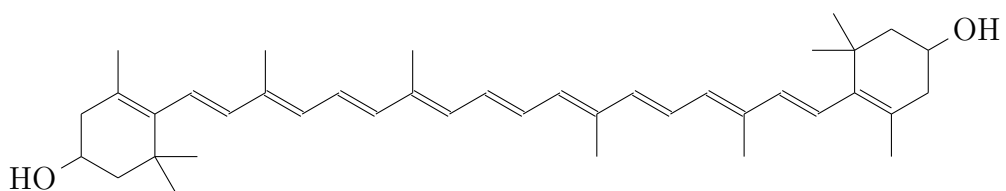
Obrázek 1.2: Chemické vzorce zkoumaných polyenů



bifenylyleny



lutein



zeaxantin

Obrázek 1.3: Chemické vzorce molekul strukturně podobných polyenům

Tabulka 1.1: Experimentálně zjištěné doby života excitovaných stavů polyenů a podobných molekul. U difenylpolyenů jsou doby života uvedeny v ps, u zbylých molekul v fs. V posledním sloupci je uveden počet dvojných vazeb v řetězci dané molekuly. Převzato z práce R. Cajzla [1]

molekula	$\tau_{A_g}$ (fs)	$\tau_{B_u}$ (fs)	dvojně vazby
butadien	18 <sup>a</sup>	44 <sup>a</sup>	2
hexatrien	295 ± 105 <sup>b</sup>	40 <sup>c</sup>	3
oktatetraen	340 ± 110 <sup>d</sup>	250 <sup>c</sup>	4
dodekapentaen		250 <sup>e</sup>	5
difenylpolyeny (časy v ps)			
difenylbutadien	345 <sup>f</sup>		2
difenylhexatrien	5300 <sup>f</sup>		3
difenyloktatetraen	5100 <sup>f</sup>		4
difenyldekapentaen	770 <sup>f</sup>		5
difenyldodekahexaen	180 <sup>f</sup>		6
difenyltetradekaheptaen	49 <sup>f</sup>		7
karotenoidy			
lutein	40 ± 10 <sup>g</sup>	35 ± 2 <sup>g</sup>	10
zeaxantin	135 <sup>h</sup>	350 <sup>h</sup>	11

Zdroje: <sup>a</sup> ref. [28], <sup>b</sup> ref. [29], <sup>c</sup> ref. [30], <sup>d</sup> ref. [31], <sup>e</sup> ref. [35],  
<sup>f</sup> ref. [32] <sup>g</sup> ref. [33], <sup>h</sup> ref. [34]

Tabulka 1.2: Doby života polyenů určených semiempirickou MD simulací v plynné fázi a jejich srovnání s experimentálními daty. Převzato z práce Fatkové et al. [3]

molekula	$\tau_2$ (fs)	$\tau_1$ (fs)	$\tau_2$ (fs) exp.	$\tau_1$ (fs) exp.
ethylen	6 ± 1	109 ± 21	21	80
butadien	13 ± 1	177 ± 36	44	54
hexatrien	38 ± 4	721 ± 95	40	270
oktatetraen	396 ± 56	3276 ± 757	250	340
dekapentaen	375 ± 47	4359 ± 863		
dodekahexaen	206 ± 56	2384 ± 504		
tetradekaheptaen	289 ± 46	2577 ± 360		
hexadekaoktaen	599 ± 63	1472 ± 719		
oktadekanonaen	613 ± 84	843 ± 207		
ikosadekaen	402 ± 42	1043 ± 293		
dokosaundekaen	249 ± 67	1732 ± 367		

## 2. Metodika práce

### 2.1 Solvatace

#### 2.1.1 Příprava topologické šablony v Amberu

Pro přípravu vstupních souborů pro Gromacs byl použit softwarový balík Amber, který slouží k provádění molekulárních výpočtů v MM aproximaci. V této práci byl použit jeho program Antechamber, pomocí něž byla vytvořena topologická šablona pro Gromacs.

Nejprve byly provedeny optimalizace geometrií molekul a zároveň kvantově-mechanický výpočet elektrostatického potenciálu v programu Gaussian, a to metodou DFT s funkcí B3LYP s použitou bází 6-31G\*. Klíčová slova ve vstupním souboru Gaussianu vypadala následovně:

```
# b3lyp/6-31g* opt SCF(Tight) Pop(MK) IOp(6/33=2,6/41=10,6/42=17)
```

Při generování topologické šablony programem Antechamber byla použita parametrizace silovým polem GAFF (General Amber Force Field), jež je dostupné v AmberTools a jež se používá pro malé organické molekuly. Náboje, získané z QM výpočtu v Gaussianu, byly konvertovány programem RESP.

Ke konverzi získané topologické šablony na inputy Gromacsu (soubory .top, obsahující topologii molekuly, a .gro, obsahující její geometrii) byl použit softwarový balík ParmEd.

#### 2.1.2 Solvatace v programu Gromacs

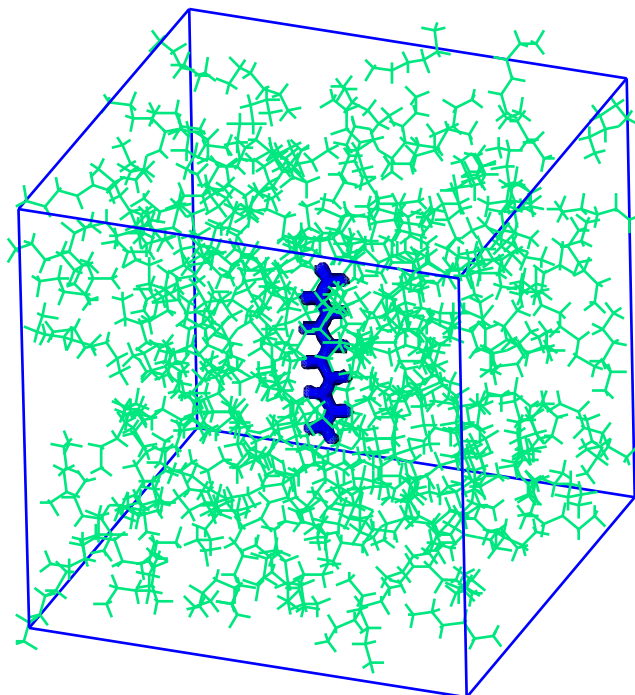
Příprava systémů byla provedena podobně jako v návodu *Lysosyme in water* [36], popsáném v článku Lemkula [37].

Postup lze shrnout do čtyř kroků:

- solvatace,
- minimalizace energie,
- *NVT* dynamika,
- *NPT* dynamika.

Ve většině případů byly vynechány druhý a třetí krok, jelikož i bez nich byl získán stejný výsledek. Všechny kroky uvedeného postupu byly následovány v případě, že bez prostředních dvou kroků došlo ke změně izomerie molekuly – k tomu došlo u tetradekaheptaenu, hexadekaoktaenu a dokosaundekaenu.

Jako rozpouštědlo při solvataci byl použit *n*-hexan. Nejprve byla kolem molekuly polyenu vytvořena krychle, a to tak, aby se molekula nacházela uprostřed ní a aby její vzdálenost od stěn byla alespoň 2 nm. Krychle měla periodické okrajové podmínky; molekula uvnitř ní se tedy nacházela ve vzdálenosti minimálně 4 nm od svého zrcadlového obrazu, což je dostatečná vzdálenost na to, aby sama sebe



Obrázek 2.1: Systém získaný z Gromacsu: krychle s periodickými okrajovými podmínkami. Modře je zobrazena zkoumaná molekula (zde dekapentaen), zeleně molekuly rozpouštědla (*n*-hexanu)

neovlivňovala. Poté proběhlo generování molekul rozpouštědla tak, aby rovnoměrně zaplnily celou krychli. Systém tedy obsahoval jednu molekulu zkoumaného polyenu a mnoho (řádově nižší stovky) molekul *n*-hexanu.

V druhém kroku proběhla minimalizace energie celého systému. Při minimalizaci byl použit algoritmus nejprudšího spádu (*steepest descent algorithm*). Minimalizace skončila, jakmile byla maximální síla na každý z atomů menší než  $1\,000\text{ kJ mol}^{-1}\text{ nm}^{-1}$ .

V třetím kroku, při *NVT* dynamice, se na systém pohlíží jako na kanonický soubor. Dynamika měla celkem 50 000 kroků o délce 2 fs, celkově tedy trvala 100 ps, přičemž byla použita integrace metodou leapfrog. Výsledkem *NVT* dynamiky byla stabilizace teploty systému na 300 K.

V posledním kroku, *NPT* dynamice, se na systém pohlíží jako na izotermicko-izobarický soubor, jenž se podobá experimentálním podmínkám. Dynamika probíhala s integračním krokem 1 fs (nedoběhla-li správně, byl tento krok na začátku snížen na 0,5 fs a po 300 000 krocích opět zvýšen na původní hodnotu) a trvala, dokud se neustálila hustota systému na přibližně  $640\text{ kg m}^{-3}$  (hustota *n*-hexanu při 30 °C je přibližně  $650\text{ kg m}^{-3}$  [38], nicméně docházelo k ustálení na o něco nižší hustotě). V celém průběhu byla udržována konstantí teplota, souřadnice atomů a rozměry boxu byly škálovány Berendsenovým barostatem [39].

## 2.2 Dynamika základního stavu

Ze souřadnic všech atomů v systému a velikosti boxu po provedení *NPT* dynamiky (uložených v souboru .gro) byly připraveny vstupní soubory potřebné pro dynamiku základního stavu. Náboje byly získány z topologické šablony (souboru .top, během solvatace nedošlo ke změně rozložení náboje, to pocházelo stále z Amberu). Dynamika základního stavu proběhla v programu Newton-X ve spojení s programy Gromacs a MNDO99.

Při dynamice základního stavu se na systém nahlíží jako na klasický *NVT* soubor: počet částic, objem a teplota zůstávají konstantní.

Jak bylo popsáno v části 1.3.5, byl systém rozdělen na dvě části: na QM jádro, zahrnující pouze jednu molekulu zkoumaného polyenu, a na druhou oblast, obsahující molekuly rozpouštědla, která byla simulována pomocí molekulové dynamiky v programu Gromacs. Kvantově-mechanické jádro je třeba simulovat jak pomocí kvantové mechaniky v MNDO99, tak pomocí molekulové dynamiky v Gromacsu, aby celková energie systému mohla být vypočtena pomocí vztahu (1.30). Byly tedy připraveny celkem tři soubory inputů: dva pro Gromacs a jeden pro MNDO99 (viz Příloha C).

Mezi nejdůležitější parametry vstupních souborů MNDO99 patří použitá metoda, v našem případě OM2/MNDO, typ výpočtu a specifikace aktivního prostoru. Jako typ výpočtu byl stanoven výpočet gradientů na základě zadané geometrie, které byly později použity v molekulární dynamice. Aktivní prostor specifikuje, které orbitály se zúčastňují excitací; v této práci aktivní prostor zahrnoval nejvyšších  $n$  obsazených a nejnižších  $n + 1$  neobsazených orbitalů, kde  $n$  je počet dvojných vazeb dané molekuly (například pro dekapentaen byl aktivní prostor (5, 6)); tento aktivní prostor se osvědčil v práci Cajzla [1]. Vzhledem k výpočetní náročnosti byl však u hexadekaoktaenu a delších polyenů zvolen menší aktivní prostor, a to (7, 8). V případě ethenu byl použit aktivní prostor (2, 3). Kromě těchto parametrů byly v dalším vstupním souboru dynvar.in nastaveny počáteční teplota 298 K a počáteční stav 1, jež odpovídá základnímu stavu.

Vstupní soubory Gromacsu obsahují informaci o souřadnicích všech atomů systému (conf.gro), jeho topologii (topol.top) a informace o silovém poli. Byly připraveny jak pro celý systém, zahrnující molekulu zkoumaného polyenu a všechny molekuly rozpouštědla, tak pro oblast QM jádra, představovaného pouze molekulou polyenu.

Dále byla specifikována dynamika v Newtonu-X v souboru control.dyn (viz Příloha C). Integrační krok byl nastaven na 0,5 fs a celková délka dynamiky na 10 000 fs, celkově tedy čítala 20 000 kroků. Také v tomto souboru bylo specifikováno, že se jedná o dynamiku základního stavu. Konstantní teplota 300 K byla zajišťována Andersenovým termostatem [40]. Výsledek dynamiky základního stavu byl uložen v souboru dyn.out.

## 2.3 Dynamika excitovaných stavů

Nejprve byl pomocí skriptů v jazyce Python přiložených k MNDO99 a několika dalších skriptů v jazyce Perl konvertujících souřadnice a rychlosti atomů (NX totiž používá jako jednotku délky nanometry, kdežto MNDO99 atomové jednotky) vygenerován náhodný vzorek geometrií ze souboru dyn.out. Generování geometrií

proběhlo z posledních 19 500 kroků dynamiky základního stavu; na jejím začátku se totiž musela nejdříve stabilizovat kinetická energie systému. Celkový počet vytvořených vzorků čítal 300, nicméně při následném filtrování zpravidla několik z nich nesplňovalo dané kritérium popsané Barbattim et al. [23] – kritérium zohledňuje pravděpodobnost přechodu do daného excitovaného stavu při dané geometrii molekuly –, a tak byl počet připravených geometrií pro dynamiku excitovaných stavů o něco nižší.

Vstupní soubory pro dynamiku excitovaných stavů byly podobné jako v dynamice základního stavu. Mezi hlavní rozdíly patřila specifikace stavů: dynamika začínala v druhém excitovaném stavu. Jednalo se o neadiabatickou dynamiku. Bylo specifikováno, které atomy nejsou ovlivněny Andersenovým termostatem – jednalo se o atomy zkoumaného polyenu (QM jádro).

Dále bylo specifikováno, jakým způsobem zacházet s neadiabatickými efekty. Byly počítány vektory neadiabatického párování. Přechody mezi nadplochami potenciální energie byly simulovány Tullyho elektronovými přeskoky. Z počátečního druhého excitovaného stavu docházelo k deexcitaci do nižších stavů až do stavu základního. Výjimečně docházelo k opětovné excitaci. Integrační krok byl stejně jako u dynamiky základního stavu nastaven na 0,5 fs a dynamika probíhala, dokud se systém nenacházel v základním stavu.

Dynamika v řadě případů nedoběhla úspěšně a byla programem ukončena. Tyto případy byly eliminovány a dále se s nimi nepracovalo. Cílem bylo získat alespoň 200 úspěšně dobehlych dynamik, jež byly následně statisticky zpracovány.

### 2.3.1 Analýza dob života excitovaných stavů

Časová závislost pravděpodobností výskytu molekuly v  $i$ -tém stavu  $T_i(t)$  (neboli relativní zastoupení stavů) je popsána soustavou diferenciálních rovnic analogickým rozpadovému zákonu [1, 5]

$$\begin{aligned}\dot{T}_2(t) &= -\frac{1}{\tau_2}T_2(t), \\ \dot{T}_1(t) &= -\dot{T}_2(t) - \frac{1}{\tau_1}T_1(t), \\ \dot{T}_0(t) &= -\dot{T}_1(t)\end{aligned}$$

s počátečními podmínkami  $T_2(0) = 1$  a  $T_1(0) = T_0(0) = 0$ , kde  $\tau_1$  a  $\tau_2$  označují střední doby života příslušných excitovaných stavů. Jejím řešením je

$$T_2(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (2.1)$$

$$T_1(t) = \frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_2} \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] \quad (2.2)$$

a zřejmě

$$T_0(t) = 1 - T_1(t) - T_2(t).$$

V soustavě rovnic výše se předpokládá, že dochází pouze k deexcitacím mezi sousedními stavy. Tullyho algoritmus ovšem umožňuje i přeskok z druhého excitovaného stavu do základního, případně může dojít k opětovné excitaci; je tedy nutné ověřit, že takových přeskoků je v simulacích pouze zanedbatelný počet.

Dále se předpokládá, že časem systém vždy dospěje do základního stavu neboli  $T_0(t \rightarrow \infty) = 1$ .

Pro fitování programem Gnuplot byla použita metoda nejmenších čtverců. Nejprve bylo fitováním rovnice (2.1) stanoveno  $\tau_2$ , které bylo následně použito jako počáteční odhad při fitování rovnice (2.2). Získané doby života excitovaných stavů  $\tau_1$  a  $\tau_2$  tedy pocházejí z proložení získaných dat závislostí (2.2).

Chyba byla určena následujícím postupem: Sada všech trajektorií byla náhodně rozdělena na poloviny, třetiny a menší části, načež v každé z těchto vybraných částí proběhlo fitování středních dob života výše uvedeným způsobem. Chybu pak představuje střední kvadratická odchylka těchto středních dob života.

### 2.3.2 Kónické intersekcce

Ze všech úspěšně doběhlých dynamik byl identifikován čas, kdy se molekula poprvé vyskytla v základním stavu. Její geometrie v tomto okamžiku představovala výchozí geometrii pro hledání kónických intersekcí. Pro stanovení kónických intersekcí byla použita metoda OM2/MNDO v programu MNDO2020. Byl zvolen stejný aktivní prostor jako během dynamiky, a to (2, 3) u ethenu a ( $n$ ,  $n + 1$ ), kde  $n$  je počet dvojných vazeb, nejvýše však (7, 8) u ostatních polyenů. Umožněny byly pouze mono- a biexcitace (CISD). Kónické intersekcce byly hledány Newtonovým–Lagrangeovým algoritmem od Manay a Yarkoniho [41, 20]. Tato metoda hledá minimum energie s vazbami

$$E_i - E_j = 0,$$

$$\mathbf{C}_i^\dagger \mathbf{H} \mathbf{C}_j = 0.$$

Ukázka vstupního souboru je k nahlédnutí v Příloze C.



## 3. Výsledky a diskuse

Byly získány střední doby života prvních dvou excitovaných stavů polyenů v rozpouštědle (*n*-hexanu). Jelikož experimentální data jsou dostupná pouze pro nejkratší čtyři polyeny, od ethenu po oktateetraen, je hlavním cílem porovnat výsledky s daty Fatkové et al. [3], získané simulací v plynné fázi, a zjistit vliv rozpouštědla na střední doby života.

Nejprve shrneme zjištěné doby života excitovaných stavů polyenů, poté provedeme diskusi průběhu a jednotlivých dynamik a správnosti použitého modelu: popis dynamiky pomocí rovnic (2.1) a (2.2), následně popíšeme vliv rozpouštědla a nakonec se zaměříme na deexcitaci  $S_1 \rightarrow S_0$  a kónické intersekcce.

### 3.1 Střední doba života stavu $S_2$

Zjištěná střední doba života druhého excitovaného stavu  $\tau_2$  je velmi krátká, u všech molekul se pohybuje v řádech jednotek až desítek femtosekund (viz Tabulka 3.1). Výsledky pro ethen,  $\tau_2 = (9 \pm 1)$  fs, a butadien,  $\tau_2 = (13 \pm 1)$  fs, jsou srovnatelné s daty Fatkové et al. [3], již pro ethen určili hodnotu  $\tau_2 = (6 \pm 1)$  fs, a u butadienu dokonce získali tutéž hodnotu. U delších polyenů se výsledky neshodují s Fatkovou et al. [3]: zatímco oni získali dobu života stavu  $S_2$  pro hexatrien  $\tau_2 = (38 \pm 4)$  fs a u delších polyenů stanovili tuto veličinu přibližně v rozmezí 200–600 fs, námi odhadnuté časy jsou výrazně kratší, a  $\tau_2 = (7 \pm 1)$  fs pro hexatrien, což je nejnižší zjištěná hodnota ze všech systémů, a  $\tau_2 = (51 \pm 7)$  fs pro oktateetraen, jemuž naopak přísluší hodnota nejvyšší. Nicméně výsledky jsou zatíženy velkou chybou, obzvláště pro delší systémy, kde ve čtyřech případech (dodekapeptaen, tetradekaheptaen, hexadekaoktaen a ikosadekaen) je stanovená chyba dokonce větší než výsledná hodnota  $\tau_2$ , určená fitem závislosti (2.1). Přesnějších výsledků by se dalo dosáhnout volbou kratšího integračního kroku dynamiky než 0,5 fs, zvýšením počtu trajektorií, z nichž bylo vypočteno relativní zastoupení jednotlivých stavů, případně určováním střední doby života přímo z fitu rovnice (2.2), a nikoliv z rovnice (2.2). Jedná se ovšem o stochastický proces – počet přeskoků ze stavu  $S_2$  za určitý časový interval je dán Poissonovým rozdělením, jehož rozptyl se rovná jeho střední hodnotě –, a tudíž chybu nelze zcela eliminovat.

### 3.2 Střední doba života stavu $S_1$

Střední doba života prvního excitovaného stavu je ze zkoumaných molekul nejkratší pro ethen, pro nějž jsme určili  $\tau_1 = (89 \pm 3)$  fs (viz Tabulka 3.1). Tento výsledek se v rámci chyby shoduje s hodnotou  $\tau_1 = (109 \pm 21)$  fs [3] stanovenou v plynné fázi, a výrazně se neliší od  $\tau_1 = 70,4$  fs, určenou Fabianem et al. [21] metodou OM2/MNDO z 300 trajektorií. Podobně je tomu i v případě butadienu: námi zjištěná střední doba života  $\tau_1 = (156 \pm 6)$  fs se v rámci chyby shoduje s  $\tau_1 = (177 \pm 36)$  fs z předchozí práce [3]. U hexatrienu bylo dosaženo relaxačního času  $\tau_1 = (374 \pm 16)$  fs, což je přibližně polovina času v plynné fázi [3]. U těchto molekul se získané relaxační časy nelišily od experimentálních dat o více než 100 fs (viz Tabulka 1.2).

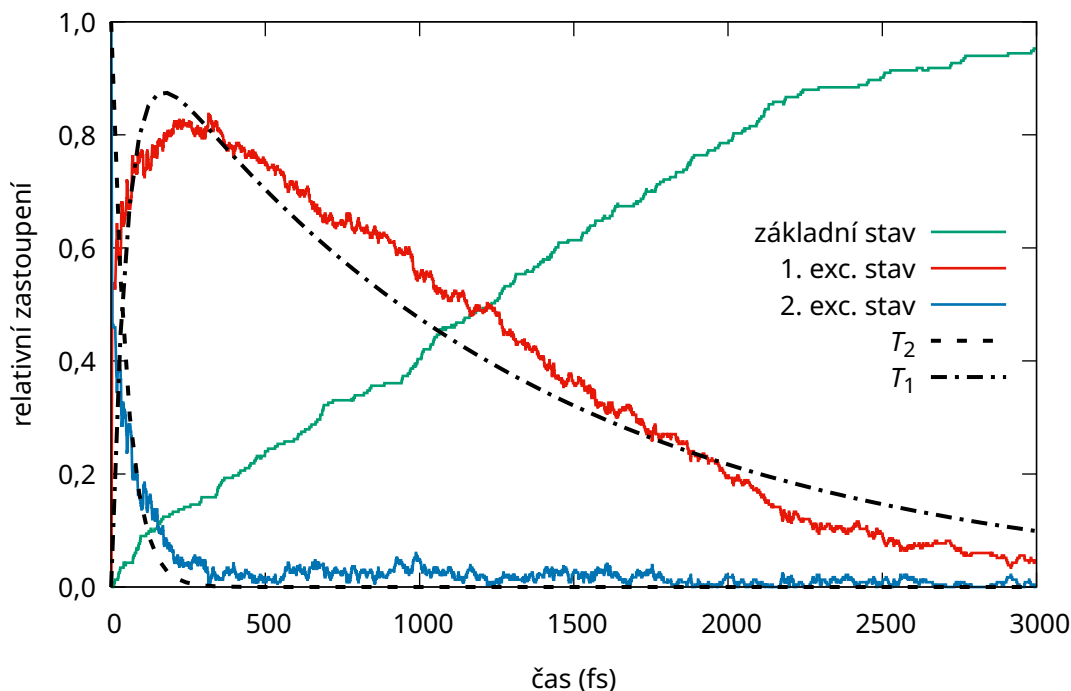
Tabulka 3.1: Doby života polyenů zjištěných semiempirickou MD simulací a jejich porovnání s výsledky v plynné fázi [3] (poslední dva sloupce)

molekula	$\tau_2$ (fs)	$\tau_1$ (fs)	$\tau_2$ (fs)	$\tau_1$ (fs)
ethen	$9 \pm 1$	$89 \pm 3$	$6 \pm 1$	$109 \pm 21$
butadien	$13 \pm 1$	$156 \pm 6$	$13 \pm 1$	$177 \pm 36$
hexatrien	$7 \pm 1$	$374 \pm 16$	$38 \pm 4$	$721 \pm 95$
oktatetraen	$51 \pm 7$	$1275 \pm 56$	$396 \pm 56$	$3276 \pm 757$
dekapentaen	$48 \pm 22$	$1027 \pm 67$	$375 \pm 47$	$4359 \pm 863$
dodekahexaen	$14 \pm 54$	$1218 \pm 80$	$206 \pm 56$	$2384 \pm 504$
tetradekaheptaen	$9 \pm 10$	$752 \pm 67$	$289 \pm 46$	$2577 \pm 360$
hexadekaoktaen	$8 \pm 9$	$726 \pm 61$	$599 \pm 63$	$1472 \pm 719$
oktadekanonaen	$20 \pm 17$	$509 \pm 46$	$613 \pm 84$	$843 \pm 207$
ikosadekaen	$8 \pm 18$	$680 \pm 54$	$402 \pm 42$	$1043 \pm 293$
dokosaundekaen	$22 \pm 6$	$759 \pm 48$	$249 \pm 67$	$1732 \pm 367$

U oktatetraenu, dekapentaenu a dodekapentaenu pozorujeme významný nárůst střední doby života stavu  $S_1$  oproti třem nejkratším polyenům. Oktatetraen má ze všech zkoumaných polyenů nejdelší relaxační čas  $\tau_1 = (1275 \pm 56)$  fs, obdobný čas  $\tau_1 = (1218 \pm 80)$  fs byl zjištěn pro dodekapentaen a o něco kratší pro dekapentaen,  $\tau_1 = (1027 \pm 67)$  fs. V předchozí práci [3] u této trojice molekul dospěli k časům výrazně vyšším, u dekapentaenu dokonce k času více než čtyřnásobnému. Je patrné, že přítomnost rozpouštědla hraje v elektronové dynamice významnou roli.

U delších polyenů se střední doba života  $\tau_1$  vždy pohybuje pod 1 ps. Zjistili jsme, že deexcitace ze stavu  $S_1$  proběhne u dodekahexaenu průměrně za dobu  $\tau_1 = (752 \pm 67)$  fs, v předchozí práci [3] se uvádí, že tento děj proběhne v plynné fázi za  $\tau_1 = (2577 \pm 360)$  fs, což je doba zhruba 3,5krát delší. U tetradekaheptaenu je poměr doby života v plynné fázi a v rozpouštědle roven přibližně dvěma, v rozpouštědle má hodnotu  $\tau_1 = (726 \pm 61)$  fs. Nejkratší čas u dlouhých polyenů byl dosažen u oktadekanonaenu,  $\tau_1 = (509 \pm 46)$  fs, relaxační čas v plynné fázi  $\tau_1 = (843 \pm 207)$  fs [3] se tudíž neliší. Ikosadekaen a dokosaundekaen mají doby života stavu  $S_2$  opět trochu vyšší, a to  $\tau_1 = (680 \pm 54)$  fs a  $\tau_1 = (759 \pm 48)$  fs; v plynné fázi má tato veličina pro tyto polyeny hodnotu  $\tau_1 = (1043 \pm 293)$  fs a  $\tau_1 = (1732 \pm 367)$  fs.

Srovnání střední doby života stavu  $S_1$  s difenylpolyeny není namístě, jelikož u nich byly naměřeny časy daleko delší (viz Tabulka 1.1). Příčina zřejmě tkví v přítomnosti fenylových skupin na koncích řetězce, obsahujících další dvojně vazby, jež molekulu stabilizují. Nicméně lze u nich pozorovat podobnou závislost relaxačního času na počtu dvojných vazeb v řetězci: difenylbutadien jej má poměrně krátký, naopak u difenylpolyenů s šesti a osmi uhlíky je tento čas výrazně delší a následně s rostoucí délkou řetězce se opět zkracuje. Podobný trend vykazují i relaxační časy v plynné fázi [3].



Obrázek 3.1: Časový průběh relativního zastoupení stavů pro oktatetraen

### 3.3 Průběh dynamik

Závislosti relativního zastoupení stavů  $T_i$  vykazují u všech polyenů podobný charakter, jenž je pro oktatetraen zachycen na Obrázku 3.1 a pro ostatní poleny v Příloze A: deexcitace z druhého excitovaného stavu probíhá (vzhledem k celkové délce dynamiky) velmi rychle a roste relativní zastoupení prvního excitovaného stavu  $T_1$ . Poté dochází k jeho kulminaci a pozvolnému poklesu vlivem deexcitace  $S_1 \rightarrow S_0$ , ruku v ruce s tímto procesem narůstá relativní zastoupení základního stavu. Teoretický rovnovážný stav je  $T_0 = 1$  a  $T_1 = T_2 = 0$ , jehož muselo být vždy dosaženo. Časová závislost relativního zastoupení stavů byla totiž získána jakožto průměr ze všech úspěšně doběhlých trajektorií, jejichž počet pro jednotlivé molekuly se nachází v Tabulce 3.2. Dynamiky trajektorií přitom netrvaly stejnou dobu: byly ukončeny, jakmile dospěly do výše zmíněného rovnovážného stavu. Pro časy po ukončení dynamice trajektorie bylo vždy uvažováno, že se molekula nachází v základním stavu. Aby byl co nejlépe zachycen časový průběh relativního zastoupení stavů (rychlá deexcitace ze stavu  $S_2$ , kulminace  $T_1$ ), není na Obrázku 3.1, jakož i v grafech v Příloze A zachycen až do konce, rovnovážného stavu, nýbrž jen do okamžiku, kdy je  $T_0$  značně větší než  $T_1$ .

Tullyho přeskoky ovšem umožňují přechod mezi libovolnými dvěma uvažovanými stavy, mohly tedy probíhat i deexcitace  $S_2 \rightarrow S_0$  a excitace  $S_1 \rightarrow S_2$ ,  $S_0 \rightarrow S_1$  a  $S_0 \rightarrow S_2$ . Byly pozorovány všechny typy těchto přeskoků.

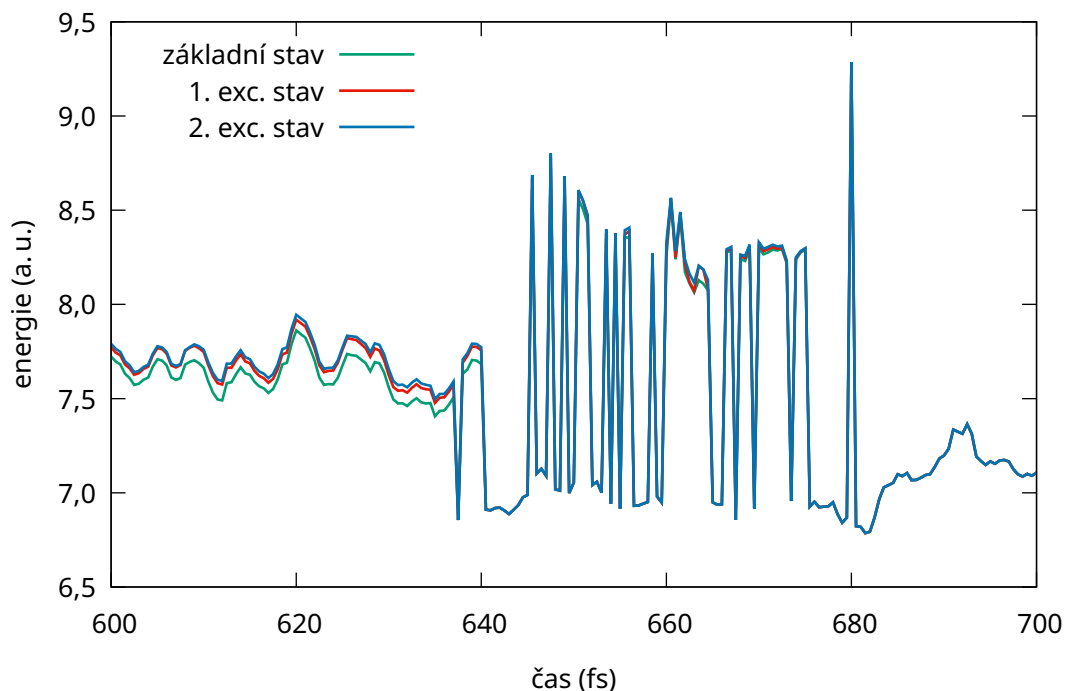
**Výskyt deexcitací.** Podle očekávání byly dominantními deexcitace  $S_2 \rightarrow S_1$  a  $S_1 \rightarrow S_0$ , u všech polyenů se vyskytly alespoň jednou téměř ve všech trajektoriích (viz Tabulka 3.2). Přeskok  $S_1 \rightarrow S_0$  se nevyskytl pouze v jediné trajektorii oktatetraenu. Deexcitace  $S_2 \rightarrow S_1$  se objevila ve všech trajektoriích hexatrienu a dodekahexaenu, u zbylých polyenů nebyl jejich výskyt stoprocentní, nicméně

Tabulka 3.2: Počet deexcitací v jednotlivých dynamikách. # traj označuje počet úspěšně dokončených dynamik (trajektorií). Šipka znázorňuje směr deexcitace. Pro každý typ deexcitace je uveden počet trajektorií, během nichž došlo alespoň jednou k danému typu deexcitace, číslo v závorce u  $S_2 \rightarrow S_0$  pak udává celkový počet této deexcitace napříč všemi trajektoriemi polyenu

polyen	# traj	$S_2 \rightarrow S_0$	$S_1 \rightarrow S_0$	$S_2 \rightarrow S_1$
ethen	258	16 (16)	258	248
butadien	268	5 (5)	268	263
hexatrien	255	0 (0)	255	255
oktatetraen	233	6 (6)	232	227
dekapentaen	252	3 (3)	252	251
dodekahexaen	265	0 (0)	265	265
tetradekaheptaen	255	4 (4)	255	251
hexadekaoktaen	248	1 (1)	248	247
oktadekanonaen	262	2 (2)	262	260
ikosadekaen	254	6 (6)	254	249
dokosaundekaen	242	7 (7)	243	237

počet trajektorií, v nichž nebyl zaznamenán, se pohyboval vždy v jednotkách případy: nejvíce u ethenu, a to 10 trajektorií z 258. Absence deexcitace z druhého do prvního excitovaného stavu nutně implikuje výskyt přeskočků  $S_2 \rightarrow S_0$ . Je žádoucí, aby počet tohoto typu deexcitace byl co nejnižší, aby byly splněny předpoklady rovnic (2.2) a (2.1). Kromě ethenu, u nějž proběhl alespoň jednou v 16 trajektoriích z 258, byl u všech polyenů pozorován v méně než 3% případech, u hexatrienu a dodekapentaenu se dokonce nevyskytl vůbec. Předpoklad, že k deexcitacím dochází pouze mezi sousedními stavy, byl tedy ve většině případů splněn. Mírně vyšší výskyt deexcitací z druhého excitovaného stavu přímo do stavu základního je pravděpodobně zapříčiněn slabou termostatickou vazbou: molekula si ponechá dostatek kinetické energie na to, aby se vrátila do blízkosti CI struktury.

**Výskyt excitací.** Použitý model nepředpokládá výskyt excitací, je tedy žádoucí, aby se v dynamikách vyskytovaly co nejméně. Excitace  $S_0 \rightarrow S_2$  proběhla v jednotkách trajektorií, pouze u ethenu byla zaznamenána jejich vyšší četnost, a to v 11 trajektoriích (viz Tabulka 3.3). U jedné z trajektorií dokosaundekaenu se nacházelo ve výstupním souboru NX celkem 13 těchto excitací; jednalo se však o chybně doběhlou dynamiku, kde všechny tři stavy měly na jejím konci touž energii (viz Obrázek 3.2), a proto byla z následného zpracování vyňata. Vyšší zastoupení měl přeskok ze základního do prvního excitovaného stavu: nejčastěji byl zaznamenán opět u ethenu, a sice v 17,4% trajektorií, nad 10% byly ještě butadien, tetradekaheptaen, oktadekanonaen a ikosadekaen. Nejčastěji byla pozorována excitace  $S_1 \rightarrow S_2$ : u všech polyenů se vyskytla alespoň jednou ve více než dvou třetinách trajektorií. Nadto se u řady z nich objevil tento přeskok mnohokrát – a podobný výskyt pak měl přeskok opačným směrem, deexcitace  $S_2 \rightarrow S_1$ . Toto „poskakování“ je zachyceno na Obrázku 3.3, kde jsou časy přeskoků označeny šipkami; jedná se o začátek jedné z trajektorií hexatrienu, kdy v prvních 100 fs simulace proběhlo celkem 9 přeskoků mezi uvažovanými stavy, 5 deexcitací a 4 excitace. Tento jev byl pozorován především na počátku dynamik.



Obrázek 3.2: Časový průběh energií stavů chybně doběhlé dynamiky. U jedné z trajektorií dokosaundekaenu měly na konci dynamiky všechny stavy touž energii

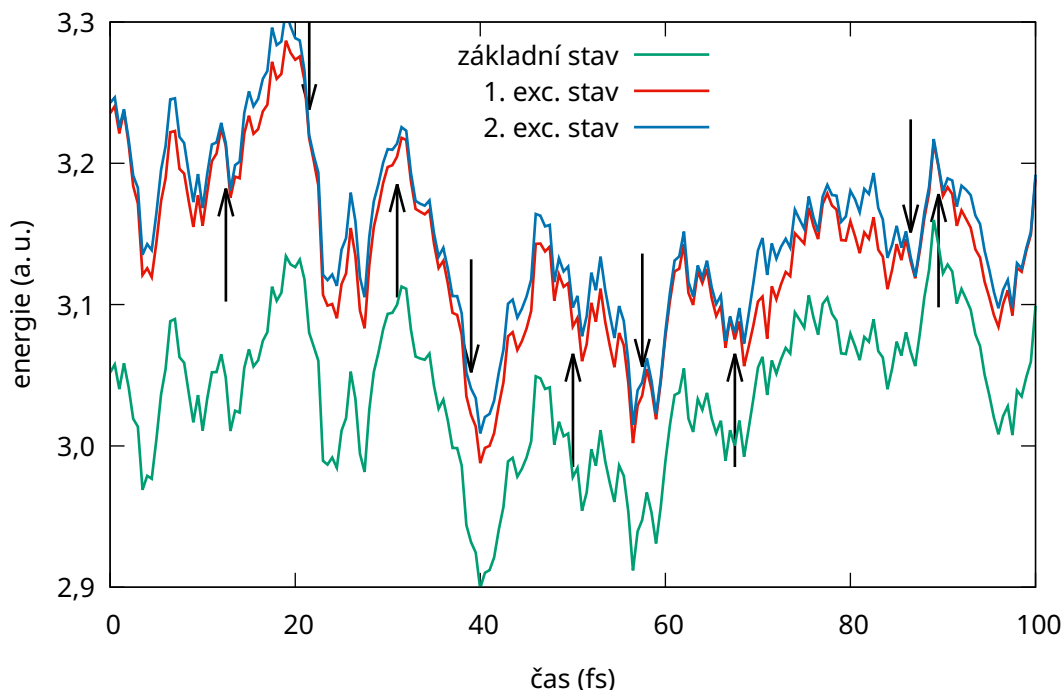
Jeho příčinou je velmi malý rozdíl energií excitovaných stavů: na Obrázku 3.3 se jejich energie během skorov celých 100 fs téměř překrývají. Pravděpodobnost přeskoku je totiž počítána pomocí vektoru neadiabatické párování  $\mathbf{d}_{ij}$  (1.25), jenž je v programu MNDO určován vztahem (1.29): vektor neadiabatického párování je nepřímo úměrný rozdílu energií stavů, a má tudíž značnou velikost.

Nicméně nabízí se i možnost, že došlo k „prohození“ charakterů obou excitovaných stavů: vyměnily se stavy  $S_2$  (běžně excitace HOMO  $\rightarrow$  LUMO) a  $S_1$  (běžně biexcitační charakter). Z hlediska charakteru stavu by se pak jednalo vlastně o deexcitaci, ačkoliv podle energie by šlo o excitaci. Z protokolu NX však bohužel nelze získat nic o charakteru jednotlivých stavů v průběhu dynamiky.

Zjištěná střední doba druhého excitovaného stavu je u všech polyenů řádově menší než střední doba života prvního excitovaného stavu. Z tohoto důvodu považujeme použitý model (rovnice (2.2) a (2.1)) za adekvátní i přes častý výskyt výše popsaného „poskakování“ mezi stavy  $S_1$  a  $S_2$ , které se vyskytovalo hlavně na začátcích simulací. Při každé excitaci zpátky do druhého excitovaného stavu byla totiž pravděpodobnost, že molekula záhy deexcituje, vysoká, a zpravidla k ní docházelo v řádu jednotek až desítek femtosekund, což je vzhledem k délce dynamik a době života stavu  $S_1$  zanedbatelný čas. Nejvíce tento jev tak ovlivňuje dynamiku ethenu, jehož doba života  $\tau_1$  je nejkratší. Důsledkem tohoto jevu je vyšší relativní zastoupení druhého excitovaného stavu na začátcích dynamik oproti teoretické závislosti a jeho následné fluktuační na nízkých hodnotách (viz Obrázek 3.1 a Příloha A).

Tabulka 3.3: Počet opětovných excitací v jednotlivých dynamikách. # traj označuje počet úspěšně dokončených dynamik (trajektorií). Šipka znázorňuje směr excitace. Pro každý typ excitace je uveden počet trajektorií, během nichž došlo alespoň jednou k danému typu excitace, číslo v závorce u  $S_0 \rightarrow S_2$  pak udává celkový počet této excitace napříč všemi trajektoriemi polyenu

polyen	# traj	$S_0 \rightarrow S_2$	$S_0 \rightarrow S_1$	$S_1 \rightarrow S_2$
ethen	258	11 (12)	45	216
butadien	268	5 (5)	36	186
hexatrien	255	2 (2)	22	175
oktatetraen	233	4 (4)	22	183
dekapentaen	252	5 (6)	17	184
dodekahexaen	265	4 (4)	16	180
tetradekaheptaen	255	4 (4)	29	181
hexadekaoktaen	248	4 (4)	24	179
oktadekanonaen	262	2 (2)	33	205
ikosadekaen	254	2 (2)	26	200
dokosaundekaen	242	4 (4)	19	200



Obrázek 3.3: Časový průběh energií stavů v oblasti opakovaných přeskoků mezi stavy  $S_1$  a  $S_2$  pro molekulu hexatrienu. Místa přeskoků vyznačena šipkou: šipka nad grafem znázorňuje přeskok do stavu  $S_2$ , šipka pod grafem do stavu  $S_1$

## 3.4 Vliv rozpouštědla

Střední doby života excitovaných stavů polyenů v rozpouštědle byly shrnuty výše. Ve srovnání s výsledky v plynné fázi jsou výrazně kratší. Zkrácení doby života je zřejmě zapříčiněno přítomností rozpouštědla.

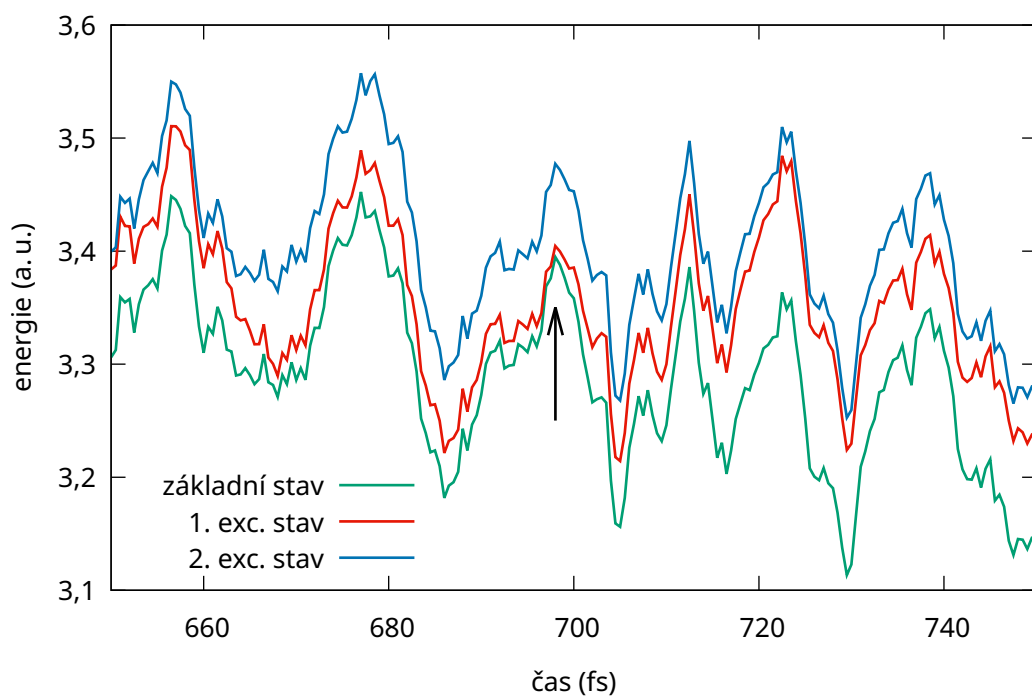
U kratších polyenů, ethenu a butadienu, pozorujeme menší vliv rozpouštědla, jejich zjištěné relaxační časy se příliš neliší. Naopak u polyenů s alespoň šesti uhlíky v řetězci je vliv přítomnosti molekul *n*-hexanu v okolí zkoumané molekuly patrný. Delší polyeny totiž mají větší počet stupňů volnosti, a je u nich tudíž pravděpodobnější přenos mechanické energie. U větších molekul rovněž pravděpodobněji dochází k interakcím s okolními molekulami.

Fatková ve své práci [2] rovněž zkoumala výskyt jednotlivých typů přeskoků mezi stavy. V plynné fázi nezaznamenala jediný výskyt excitace  $S_0 \rightarrow S_2$  a pouze několik případů excitace  $S_0 \rightarrow S_1$ . Přeskok  $S_1 \rightarrow S_2$  se v jejích simulacích objevil ve větší míře, a to především na začátcích dynamik. To je v souladu s námi získanými výsledky. Nicméně v přítomnosti rozpouštědla docházelo k excitacím v mnohem větší míře (u všech tří popsaných typů), což je pravděpodobně opět způsobeno mechanickou vazbou na kinetickou energii polyenu. Přítomnost rozpouštědla tedy usnadňuje excitaci polyenů.

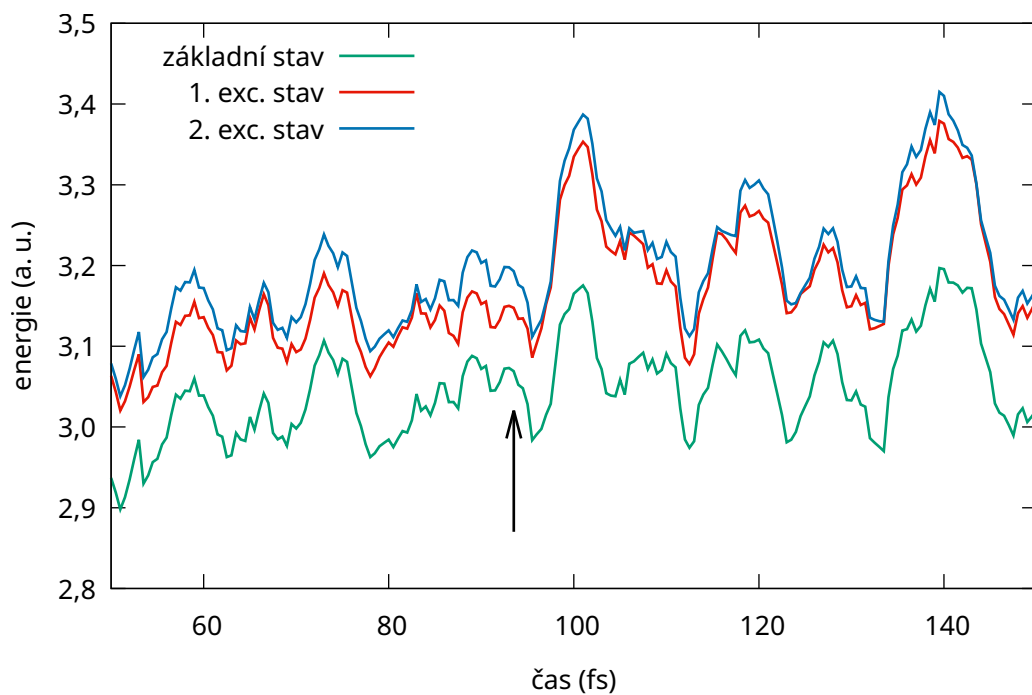
## 3.5 Kónické intersekcce

Přeskok  $S_1 \rightarrow S_0$  byl zkoumán pečlivěji. Rozdíl energií těchto stavů v době přeskoku se pohybuje zpravidla v řádech desetin až jednotek elektronvoltů. U ethenu a butadienu a několika trajektorií hexatrienu byly zaznamenány i nižší rozdíly energií; přeskok se zde odehrál v místě kónické intersekcce. U delších polyenů se tento jev prakticky nevyskytl. Srovnání se nachází na Obrázcích 3.4 a 3.5: zatímco u hexatrienu jsou stavy  $S_1$  a  $S_0$  prakticky degenerované, u oktatetraenu, stejně jako u delších polyenů je patrný jejich energetický rozdíl. Geometrie těchto molekul v okamžiku přeskoku je zachycena na Obrázku 3.6.

Optimalizací v MNDO99 do oblasti kónické intersekcce byly získány energie pro jednotlivé trajektorie (nicméně ne všechny optimalizace dobehly úspěšně; kromě dvou nejdelších polyenů jsme ovšem získali alespoň 130 zoptimalizovaných geometrií). Pro dekapentaen jsou CI energie zachyceny na Obrázku 3.7 a pro ostatní polyeny v Příloze B. Molekula dekapentaenu byla studována pečlivěji. Pro molekulu dekapentaenu existují tři hodnoty energií, jimž přísluší větší počet trajektorií (viz Obrázek 3.7). Tyto energie odpovídají příslušným CI strukturám. Analýzou parametrů molekuly, délek vazeb, vazebných a dihedrálních úhlů, jsme se pokusili najít strukturní parametry sjednocující geometrie odpovídající dané CI energii. Přibližně v 80 % případů dochází alespoň na jednom konci molekuly k alternaci délek vazeb: vzdálenost mezi prvním a druhým atomem uhlíku je větší než mezi druhým a třetím. Společného jmenovatele pro každou CI strukturu se ale zatím nepodařilo plně určit.

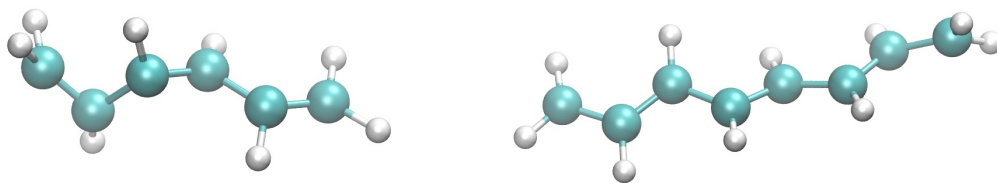


Obrázek 3.4: Časový průběh energií stavů v okolí přeskočků  $S_1 \rightarrow S_0$  pro molekulu hexatrienu. Místo přeskočků v čase 698,0 fs vyznačeno šipkou

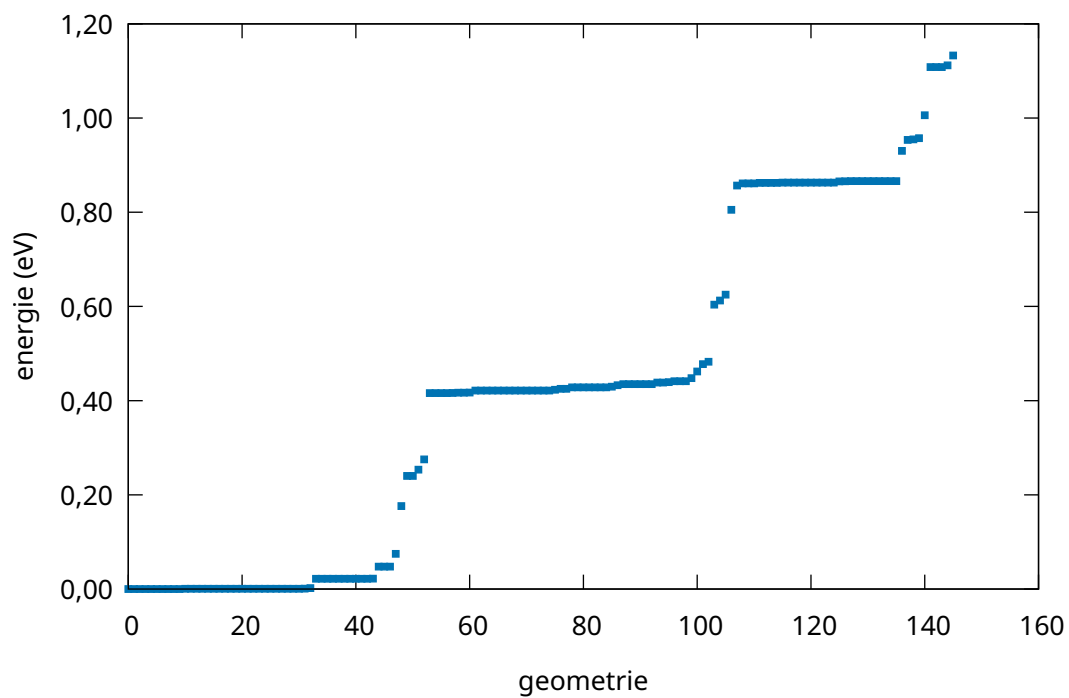


Obrázek 3.5: Časový průběh energií stavů v okolí přeskočků  $S_1 \rightarrow S_0$  pro molekulu oktatraenu. Místo přeskočků v čase 93,5 fs vyznačeno šipkou





Obrázek 3.6: Molekuly hexatrienu a oktátetraenu v okamžiku přeskočků  $S_1 \rightarrow S_0$



Obrázek 3.7: Energie stavu  $S_1$  v místě kónické interseke jednotlivých geometrií molekuly dekapentaenu

# Závěr

V programech Gromacs a MNDO99 implementovaných do Newtonu-X proběhla QM/MM simulace molekulové a elektronové dynamiky lineárních konjugovaných polyenů s dvěma až dvaceti dvěma atomy uhlíku v prostředí *n*-hexanu. V programu MNDO99 byla použita semiempirická metoda OM2/MNDO. Doby života prvních dvou excitovaných stavů, získané proložením časových průběhů jejich relativního zastoupení, byly porovnávány s experimentálními daty a výsledky dynamiky polyenů v plynné fázi, určenými v předchozí práci.

Doba života druhého excitovaného stavu je u všech polyenů velmi krátká, pohybuje se v jednotkách až desítkách femtosekund. U ethenu, butadienu a hexatrienu se jedná o podobné časy jako v plynné fázi, u delších polyenů se relaxační časy výrazně zkrátily. V rozpouštědle je kratší i doba života prvního excitovaného stavu: nejmenší rozdíl pozorujeme u dvou nejkratších polyenů, naopak největší u dekapentaenu. Řádové shody s experimentem bylo dosaženo u ethenu, butadienu a hexatrienu. U dlouhých polyenů bohužel chybějí experimentální data.

Přítomnost rozpouštědla má na doby života značný vliv, možný přenos mechanické energie umožňuje vyšší počet přeskoků mezi stavy.

Geometrie v okamžiku deexcitace do základního stavu byly optimalizovány do oblasti kónické intersekce. Seřazením energií pro jednotlivé trajektorie vzniklo několik energetických hladin odpovídajících určitým typům struktur. Analýzou délek vazeb, vazebných a dihedrálních úhlů dekapentaenu se ovšem tyto typy struktur nepodařilo odhalit.

Získaná data mohou poskytnout cenné poznatky pro studium podobných molekul, například karotenoidů.

# Seznam použité literatury

- [1] R. Cajzl. *Studium elektronových přeskoků v systému barviv fotosystémů metodami kvantové mechaniky. Simulace absorpčních a emisních fotoelektronových spekter*. Diplomová práce, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra chemické fyziky a optiky, Praha, 2017. Vedoucí práce J. Burda.
- [2] R. Cajzl. *Studium elektronových přeskoků v systému konjugovaných molekul metodami kvantové mechaniky*. Diplomová práce, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra chemické fyziky a optiky, Praha, 2020. Vedoucí práce M. Pospíšil.
- [3] K. Fatková, R. Cajzl a J. V. Burda. The vertical excitation energies and a lifetime of the two lowest singlet excited states of the conjugated polyenes from C2 to C22: Ab initio, DFT, and semiclassical MNDO-MD simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 44(6):777–787, 2023. doi.org/10.1002/jcc.27040.
- [4] J. C. Tully a R. K. Preston. Trajectory Surface Hopping Approach to Nonadiabatic Molecular Collisions: The Reaction of H<sup>+</sup> with D<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, 55(2):562–572, 1971. doi.org/10.1063/1.1675788.
- [5] O. Tichý et al. Vertical Excitation Energies and Lifetimes of the Two Lowest Singlet Excited States of Cytosine, 5-Aza-cytosine, and the Triazine Family: Quantum Mechanics–Molecular Mechanics Studies. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 19(7):1976–1985, 2023. doi.org/10.1021/acs.jctc.2c01262.
- [6] M. Born a R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927. doi.org/10.1002/andp.19273892002.
- [7] A. S. Davydov. *Quantum Mechanics*. Pergamon Press, Oxford, 1965. ISBN 978-0080131436.
- [8] L. Skála. *Kvantová teorie molekul*. Karolinum, Praha, 1. vydání, 1994. ISBN 80-7184-007-6.
- [9] S. Weinberg. *Lectures on Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2. vydání, 2015. ISBN 978-1-107-11166-0.
- [10] A. Szabo a N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Garden City, New York, 1996. ISBN 0-486-13459-8.
- [11] C. C. J. Roothaan. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Reviews of Modern Physics*, 23:69–89, 1951. doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69.
- [12] J. A. Pople, D. P. Santry a G. A. Segal. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. I. Invariant Procedures. *The Journal of Chemical Physics*, 43(10):S129–S135, 1965. doi.org/10.1063/1.1701475.

- [13] J. A. Pople, D. L. Beveridge a P. A. Dobosh. Approximate Self-consistent Molecular-Orbital Theory. V. Intermediate Neglect of Differential Overlap. *The Journal of Chemical Physics*, 47(6):2026–2033, 1967. doi.org/10.1063/1.1712233.
- [14] M. J. S. Dewar a W. Thiel. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. *Journal of the American Chemical Society*, 99(15):4899–4907, 1977. doi.org/10.1021/ja00457a004.
- [15] M. J. S. Dewar a W. Thiel. Ground states of molecules. 39. MNDO results for molecules containing hydrogen, carbon, nitrogen, and oxygen. *Journal of the American Chemical Society*, 99(15):4907–4917, 1977. doi.org/10.1021/ja00457a005.
- [16] L. Oleari, L. Di Sipio a G. De Michelis. The evaluation of the one-centre integrals in the semi-empirical molecular orbital theory. *Molecular Physics*, 10(2):97–109, 1966. doi.org/10.1080/00268976600100161.
- [17] G. Klopman. A semiempirical treatment of molecular structures. II. Molecular terms and application to diatomic molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 86(21):4550–4557, 1964. doi.org/10.1021/ja01075a008.
- [18] P. O. Dral et al. Semiempirical quantum-chemical orthogonalization-corrected methods: theory, implementation, and parameters. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 12(3):1082–1096, 2016. doi.org/10.1021/acs.jctc.5b01046.
- [19] W. Domcke, D. Yarkony a H. Köppel. *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy*. Advanced series in physical chemistry. World Scientific, 2004. ISBN 978-981-256-546-4.
- [20] T. W. Keal, A. Kosłowski a W. Thiel. Comparison of algorithms for conical intersection optimisation using semiempirical methods. *Theoretical chemistry accounts*, 118:837–844, 2007. doi.org/10.1007/s00214-007-0331-5.
- [21] E. Fabiano, T. W. Keal a W. Thiel. Implementation of surface hopping molecular dynamics using semiempirical methods. *Chemical Physics*, 349(1):334–347, 2008. doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.01.044.
- [22] D. van der Spoel et al. GROMACS: fast, flexible, and free. *Journal of Computational Chemistry*, 26(16):1701–1718, 2005. doi.org/10.1002/jcc.20291.
- [23] M. Barbatti et al. The on-the-fly surface-hopping program system Newton-X: Application to ab initio simulation of the nonadiabatic photodynamics of benchmark systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 190(2):228–240, 2007. doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.12.008.
- [24] L. Verlet. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159:98–103, 1967. doi.org/10.1103/PhysRev.159.98.

- [25] W. C. Swope et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 76(1):637–649, 1982. doi.org/10.1063/1.442716.
- [26] B. Hudson a B. Kohler. Linear polyene electronic structure and spectroscopy. *Annual Review of Physical Chemistry*, 25(1):437–460, 1974. doi.org/10.1146/annurev.pc.25.100174.002253.
- [27] J. H. Starcke et al. How much double excitation character do the lowest excited states of linear polyenes have? *Chemical physics*, 329(1-3):39–49, 2006. doi.org/10.1016/j.chemphys.2006.07.020.
- [28] W. Fuß, W. E. Schmid a S. A. Trushin. Ultrafast electronic relaxation of *s-trans*-butadiene. *Chemical physics letters*, 342(1-2):91–98, 2001. doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00562-0.
- [29] K. Ohta et al. Femtosecond Transient Absorption Studies of *trans*- and *cis*-1,3,5-Hexatriene in Solution. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(1):35–44, 1998. doi.org/10.1021/jp9725994.
- [30] D. G. Leopold et al. Direct absorption spectroscopy of jet-cooled polyenes. II. The  $1^1B_u^+ \leftarrow 1^1A_g^-$  transitions of butadienes and hexatrienes. *The Journal of chemical physics*, 81(10):4218–4229, 1984. doi.org/10.1063/1.447453.
- [31] B. E. Kohler a V. Terpougov. Octatetraene  $m^1A_g$  states: Two-photon fluorescence excitation spectrum from 28 000 to 50 000  $\text{cm}^{-1}$ . *The Journal of chemical physics*, 104(23):9297–9303, 1996. doi.org/10.1063/1.471675.
- [32] S. M. Bachilo, C. W. Spangler a T. Gillbro. Excited state energies and internal conversion in diphenylpolyenes: from diphenylbutadiene to diphenyltetradecaheptaene. *Chemical physics letters*, 283(3-4):235–242, 1998. doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01373-0.
- [33] T. Miki et al. Vibronic coupling in the excited-states of carotenoids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(16):11443–11453, 2016. doi.org/10.1039/C5CP07542D.
- [34] H. H. Billsten et al. Excited-State Processes in the Carotenoid Zeaxanthin after Excess Energy Excitation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(31):6852–6859, 2005. doi.org/10.1021/jp052227s.
- [35] W. G. Bouwman et al. Fluorescence of gaseous tetraenes and pentaenes. *Journal of Physical Chemistry*, 94(19):7429–7434, 1990. doi.org/10.1021/j100382a022.
- [36] J. A. Lemkul. GROMACS Tutorial: Lysozyme in Water. *MD Tutorials*, 2018 [cit. 2022-12-01]. mdtutorials.com/gmx/lysozyme/.
- [37] J. A. Lemkul. From Proteins to Perturbed Hamiltonians: A Suite of Tutorials for the GROMACS-2018 Molecular Simulation Package [Article v1. 0]. *Living Journal of Computational Molecular Science*, 1(5068.10):33011, 2018. doi.org/10.33011/livecoms.1.1.5068.

- [38] G. H. Findenegg. Dichte und Ausdehnungskoeffizient einiger flüssiger Alkane. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 101:1081–1088, 1970. doi.org/10.1007/bf00908551.
- [39] H. J. C. Berendsen et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, 81(8):3684–3690, 1984. doi.org/10.1063/1.448118.
- [40] H. C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 72(4):2384–2393, 1980. doi.org/10.1063/1.439486.
- [41] M. R. Manaa a D. R. Yarkony. On the intersection of two potential energy surfaces of the same symmetry. Systematic characterization using a Lagrange multiplier constrained procedure. *The Journal of chemical physics*, 99(7):5251–5256, 1993. doi.org/10.1063/1.465993.

# Seznam obrázků

1.1	Schéma kónické intersekcce . . . . .	14
1.2	Chemické vzorce zkoumaných polyenů . . . . .	21
1.3	Chemické vzorce molekul strukturně podobných polyenům . . . . .	22
2.1	Systém získaný z Gromacsu: krychle s periodickými okrajovými podmínkami . . . . .	25
3.1	Časový průběh relativního zastoupení stavů pro oktatetraen . . . . .	31
3.2	Časový průběh energií stavů chybně doběhlé dynamiky . . . . .	33
3.3	Časový průběh energií stavů v oblasti opakovaných přeskoků mezi stavy $S_1$ a $S_2$ pro molekulu hexatrienu . . . . .	34
3.4	Časový průběh energií stavů v okolí přeskoků $S_1 \rightarrow S_0$ pro molekulu hexatrienu . . . . .	36
3.5	Časový průběh energií stavů v okolí přeskoků $S_1 \rightarrow S_0$ pro molekulu oktatetraenu . . . . .	36
3.6	Molekuly hexatrienu a oktatetraenu v okamžiku přeskoků $S_1 \rightarrow S_0$ . . . . .	37
3.7	Energie stavu $S_1$ v místě kónické intersekcce jednotlivých geometrií molekuly dekapentaenu . . . . .	37
A.1	Časový průběh relativního zastoupení stavů pro ethen . . . . .	47
A.2	Časový průběh relativního zastoupení stavů pro butadien . . . . .	47
A.3	Časový průběh relativního zastoupení stavů pro hexatrien . . . . .	48
A.4	Časový průběh relativního zastoupení stavů pro dekapentaen . . . . .	48
A.5	Časový průběh relativního zastoupení stavů pro dodekahexaen . . . . .	49
A.6	Časový průběh relativního zastoupení stavů pro tetradekaheptaen . . . . .	49
A.7	Časový průběh relativního zastoupení stavů pro hexadekaoktaen . . . . .	50
A.8	Časový průběh relativního zastoupení stavů pro oktadekanonaen . . . . .	50
A.9	Časový průběh relativního zastoupení stavů pro ikosadekaen . . . . .	51
A.10	Časový průběh relativního zastoupení stavů pro dokosaundekaen . . . . .	51
B.1	Energie stavu $S_1$ v místě kónické intersekcce jednotlivých geometrií molekuly ethenu . . . . .	52
B.2	Energie stavu $S_1$ v místě kónické intersekcce jednotlivých geometrií molekuly butadienu . . . . .	52
B.3	Energie stavu $S_1$ v místě kónické intersekcce jednotlivých geometrií molekuly hexatrienu . . . . .	53
B.4	Energie stavu $S_1$ v místě kónické intersekcce jednotlivých geometrií molekuly oktatetraenu . . . . .	53
B.5	Energie stavu $S_1$ v místě kónické intersekcce jednotlivých geometrií molekuly dodekahexaenu . . . . .	54
B.6	Energie stavu $S_1$ v místě kónické intersekcce jednotlivých geometrií molekuly tetradekaheptaenu . . . . .	54
B.7	Energie stavu $S_1$ v místě kónické intersekcce jednotlivých geometrií molekuly hexadekaoktaenu . . . . .	55
B.8	Energie stavu $S_1$ v místě kónické intersekcce jednotlivých geometrií molekuly oktadekanonaenu . . . . .	55

B.9	Energie stavu $S_1$ v místě kónické intersekce jednotlivých geometrií molekuly ikosadekaenu . . . . .	56
B.10	Energie stavu $S_1$ v místě kónické intersekce jednotlivých geometrií molekuly dokosaundekaenu . . . . .	56



# Seznam tabulek

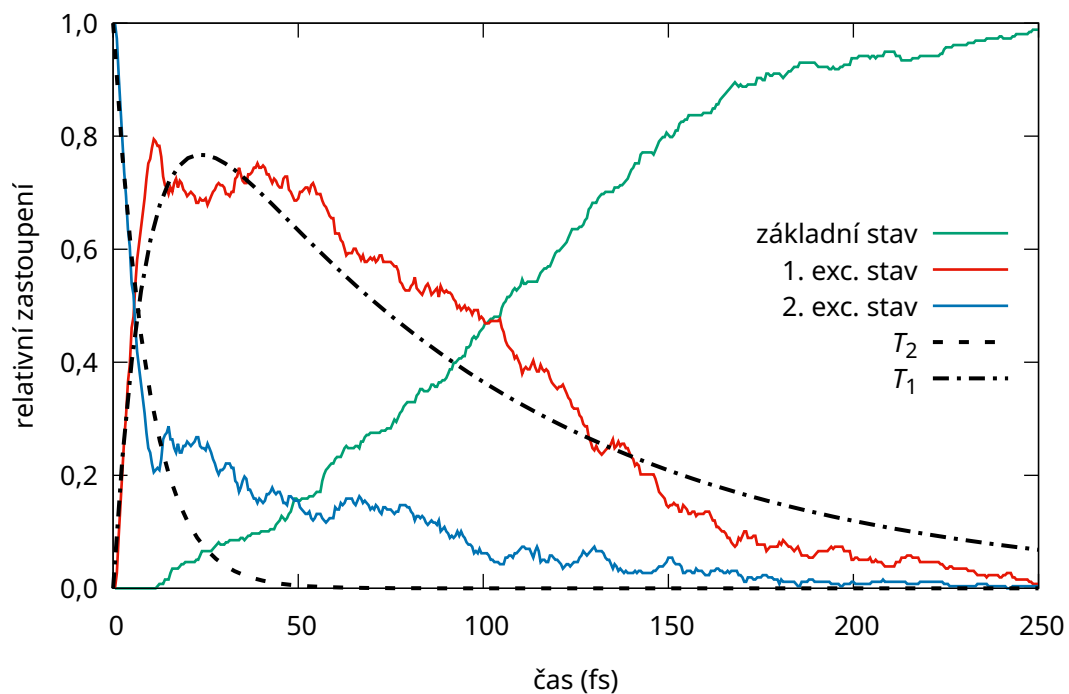
1.1	Experimentálně zjištěné doby života excitovaných stavů polyenů a podobných molekul . . . . .	23
1.2	Doby života polyenů určených semiempirickou MD simulací v plynné fázi a jejich srovnání s experimentálními daty . . . . .	23
3.1	Doby života polyenů zjištěných semiempirickou MD simulací a jejich porovnání s výsledky v plynné fázi . . . . .	30
3.2	Počet deexcitací v jednotlivých dynamikách . . . . .	32
3.3	Počet opětovných excitací v jednotlivých dynamikách . . . . .	34

# Seznam použitých zkratek

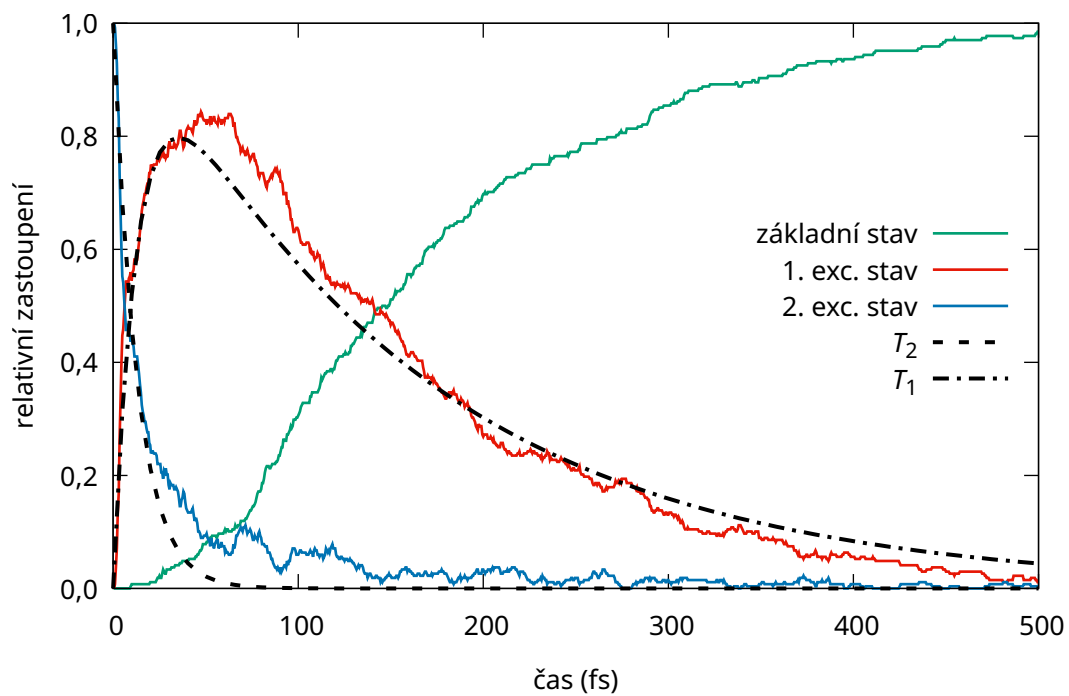
<b>a. u.</b>	atomové jednotky ( <i>atomic units</i> )
<b>B3LYP</b>	funkcionál B3LYP
<b>CASPT2</b>	<i>complete active space perturbation theory 2</i>
<b>CI</b>	konfigurační interakce ( <i>configuration interaction</i> ), kónická intersekcce ( <i>conical intersection</i> )
<b>CNDO</b>	<i>complete neglect of differential overlap</i>
<b>DFT</b>	teorie funkcionálu hustoty ( <i>density functional theory</i> )
<b>GAFF</b>	<i>general Amber force field</i>
<b>HF</b>	Hartree–Fock
<b>HOMO</b>	nejvyšší obsazený molekulový orbital ( <i>highest occupied molecular orbital</i> )
<b>INDO</b>	<i>intermediate neglect of differential overlap</i>
<b>LCAO</b>	lineární kombinace atomových orbitalů ( <i>linear combination of atomic orbitals</i> )
<b>LUMO</b>	nejnižší neobsazený molekulový orbital ( <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> )
<b>MINDO</b>	<i>modified INDO</i>
<b>MM</b>	molekulová mechanika
<b>MNDO</b>	<i>modified neglect of diatomic overlap</i>
<b>MRCI</b>	multireferenční konfigurační interakce ( <i>multireference configuration interaction</i> )
<b>NDDO</b>	<i>neglect of diatomic differential overlap</i>
<b>NX</b>	Newton-X
<b>OM<sub>x</sub></b>	<i>orthogonalization model x</i>
<b>QM</b>	kvantová mechanika

# Přílohy

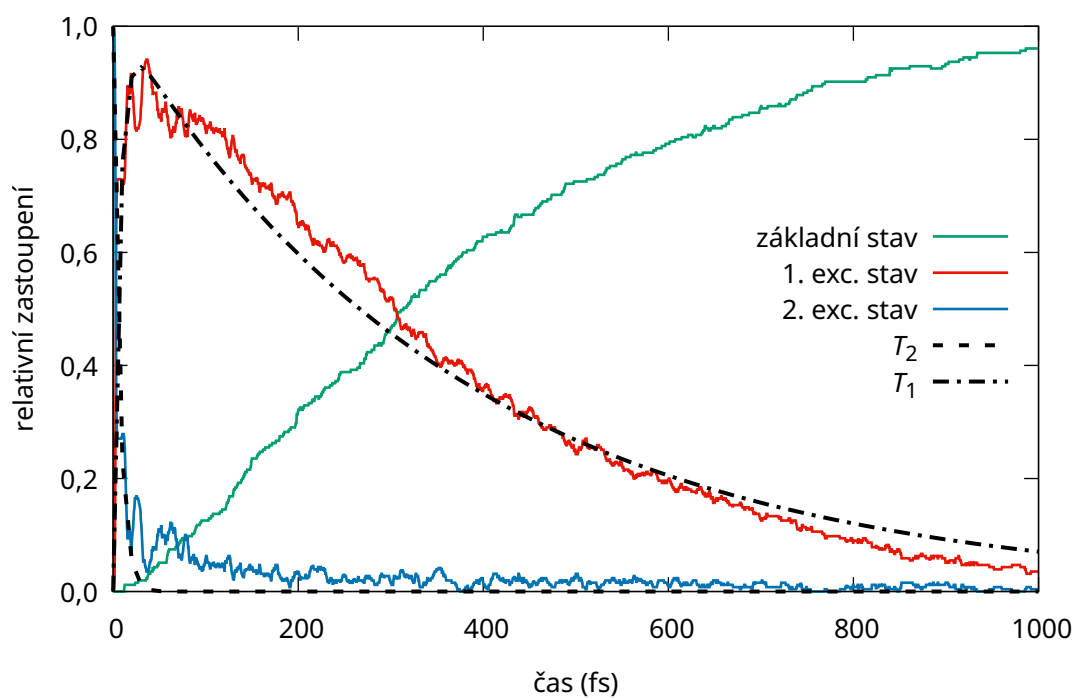
## A Charakteristiky dynamik



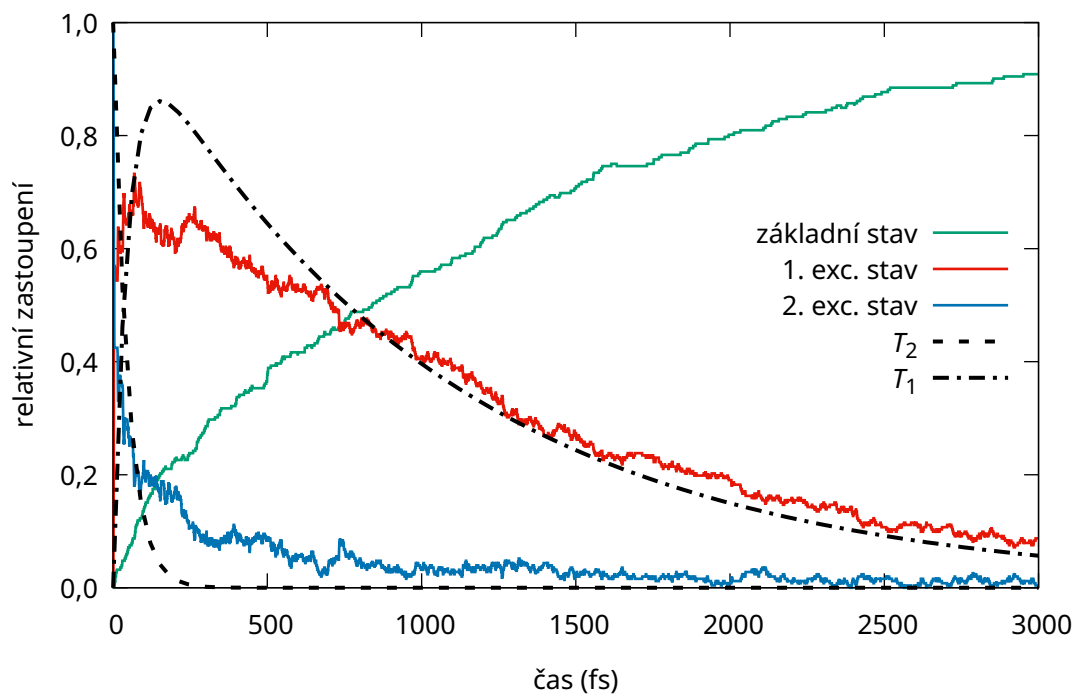
Obrázek A.1: Časový průběh relativního zastoupení stavů pro ethen



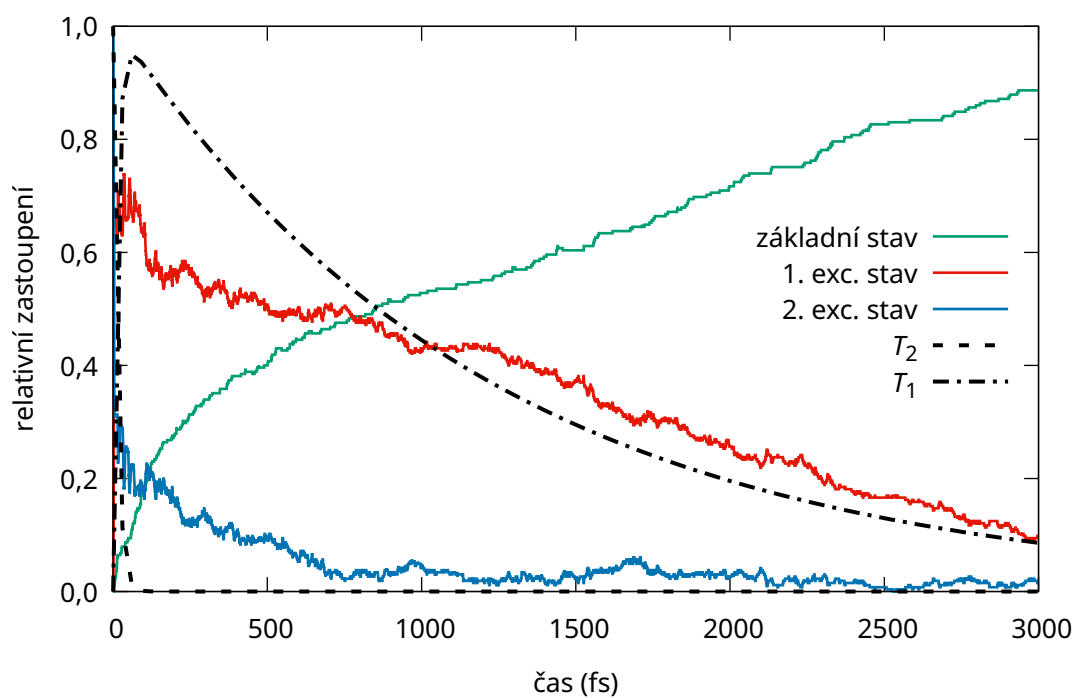
Obrázek A.2: Časový průběh relativního zastoupení stavů pro butadien



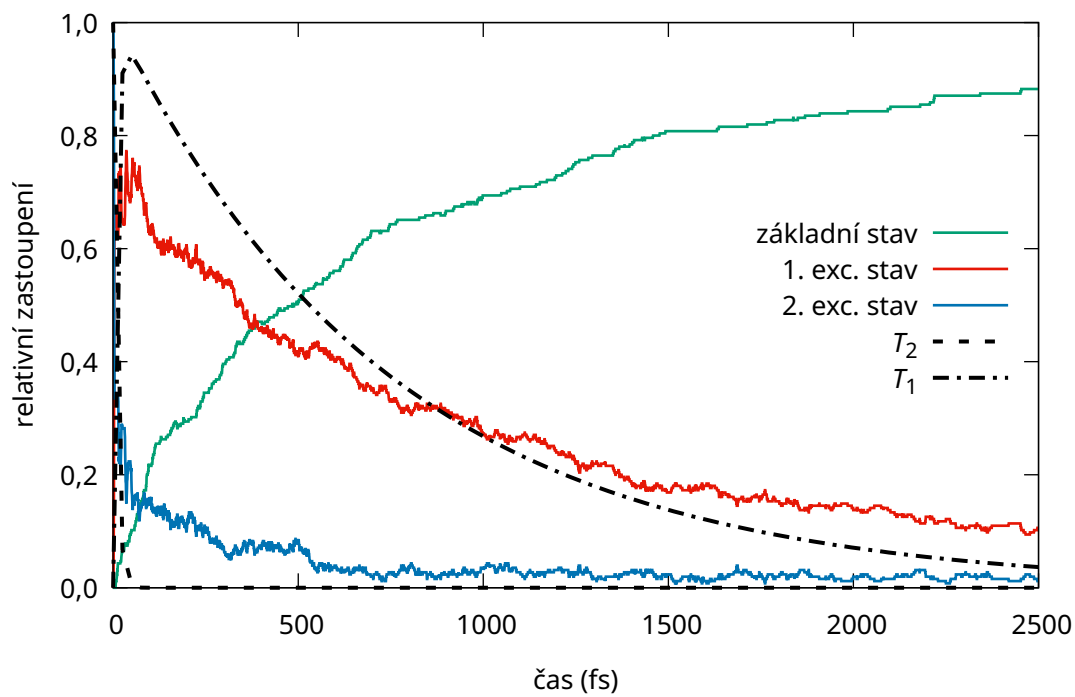
Obrázek A.3: Časový průběh relativního zastoupení stavů pro hexatrien



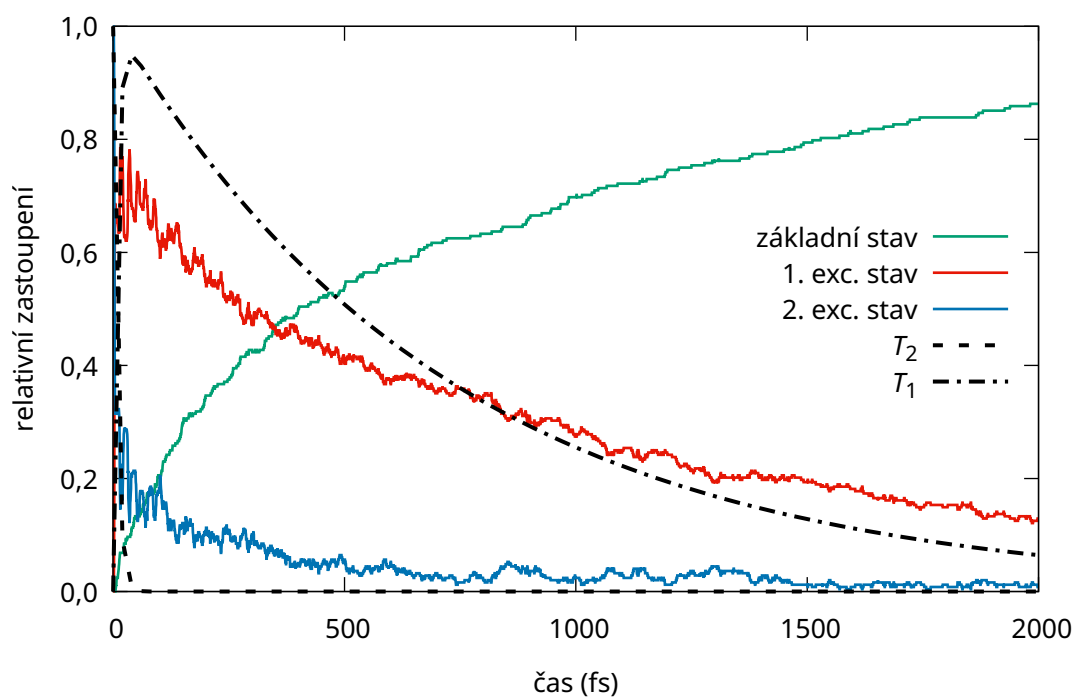
Obrázek A.4: Časový průběh relativního zastoupení stavů pro dekapentaen



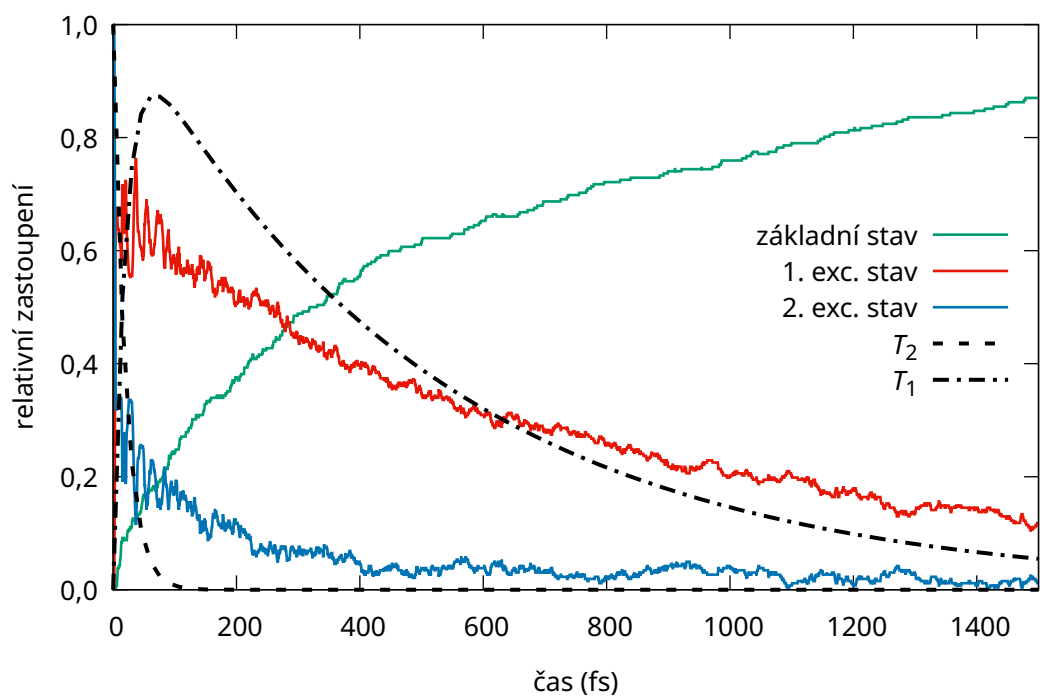
Obrázek A.5: Časový průběh relativního zastoupení stavů pro dodekahexaen



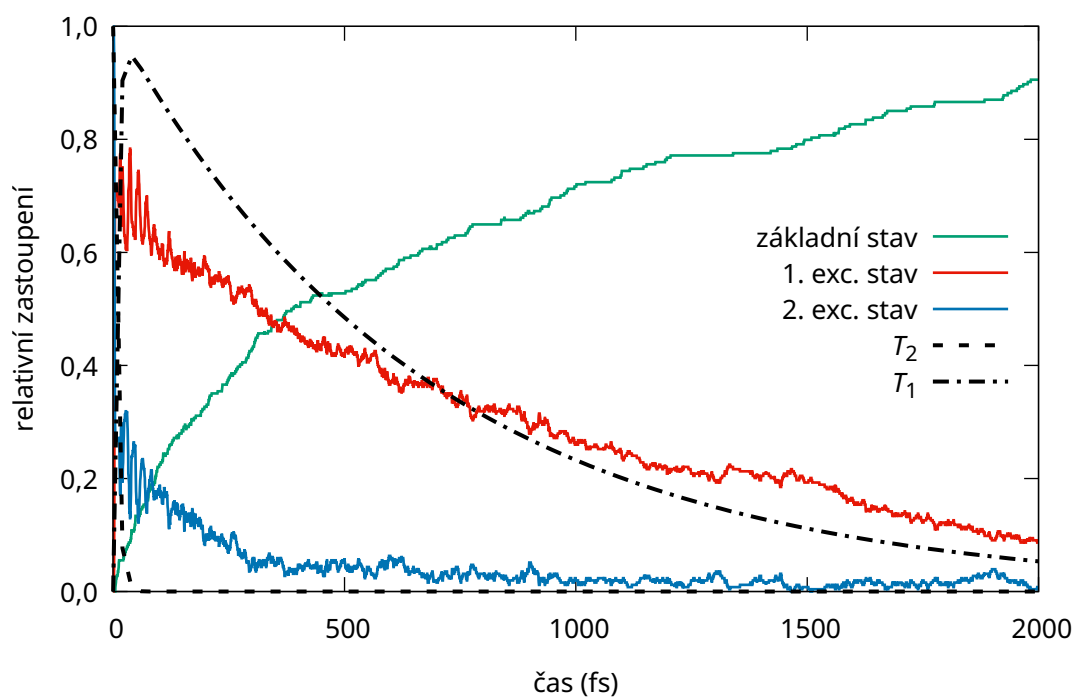
Obrázek A.6: Časový průběh relativního zastoupení stavů pro tetradekaheptaen



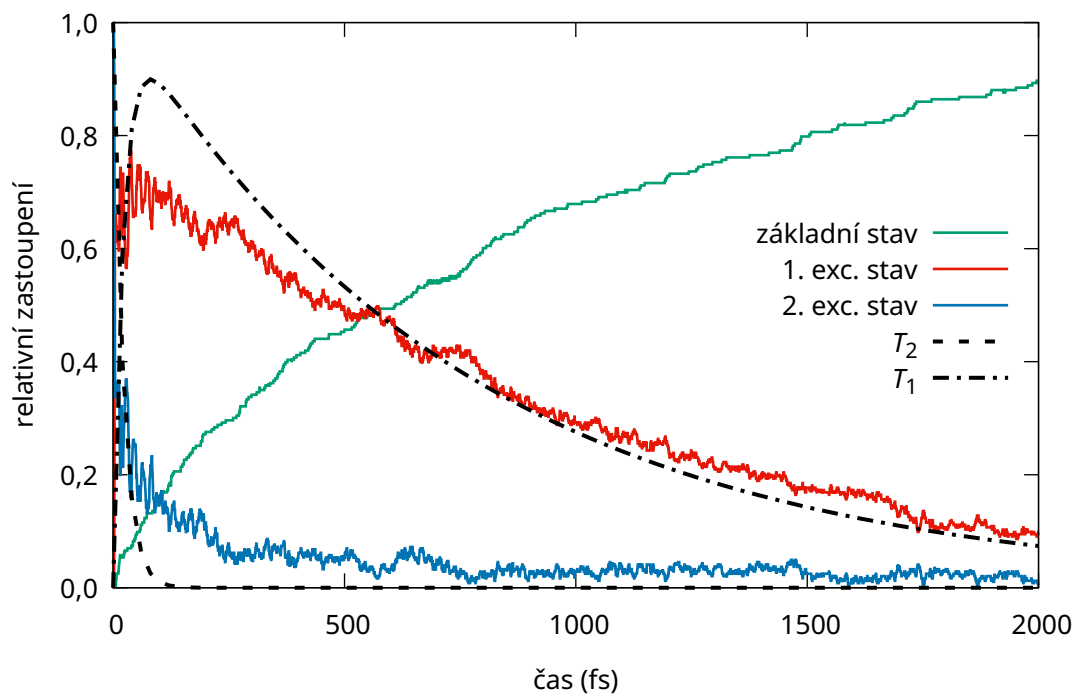
Obrázek A.7: Časový průběh relativního zastoupení stavů pro hexadekaoktaen



Obrázek A.8: Časový průběh relativního zastoupení stavů pro oktadekanonaen

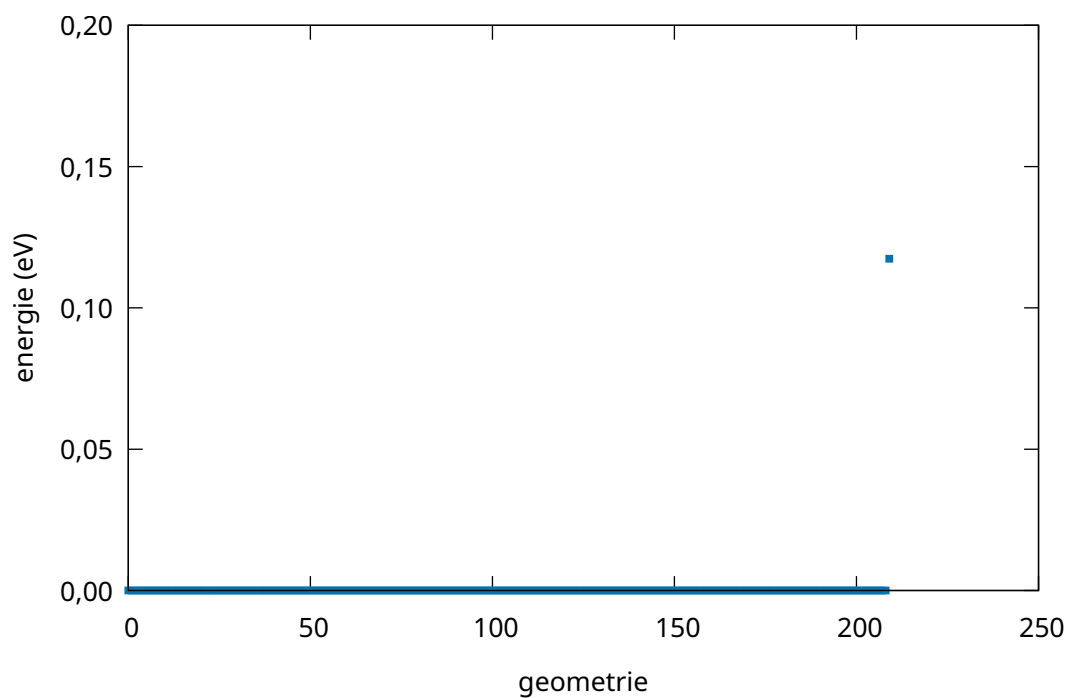


Obrázek A.9: Časový průběh relativního zastoupení stavů pro ikosadekaen

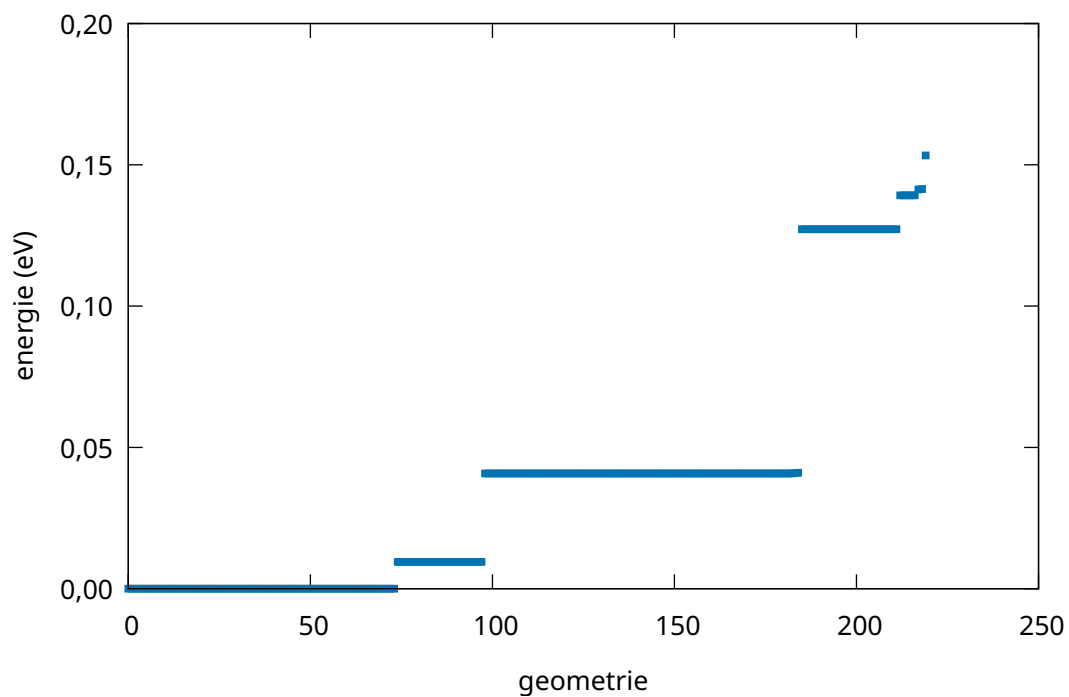


Obrázek A.10: Časový průběh relativního zastoupení stavů pro dokosaundekaen

## B Kónické intersekcce

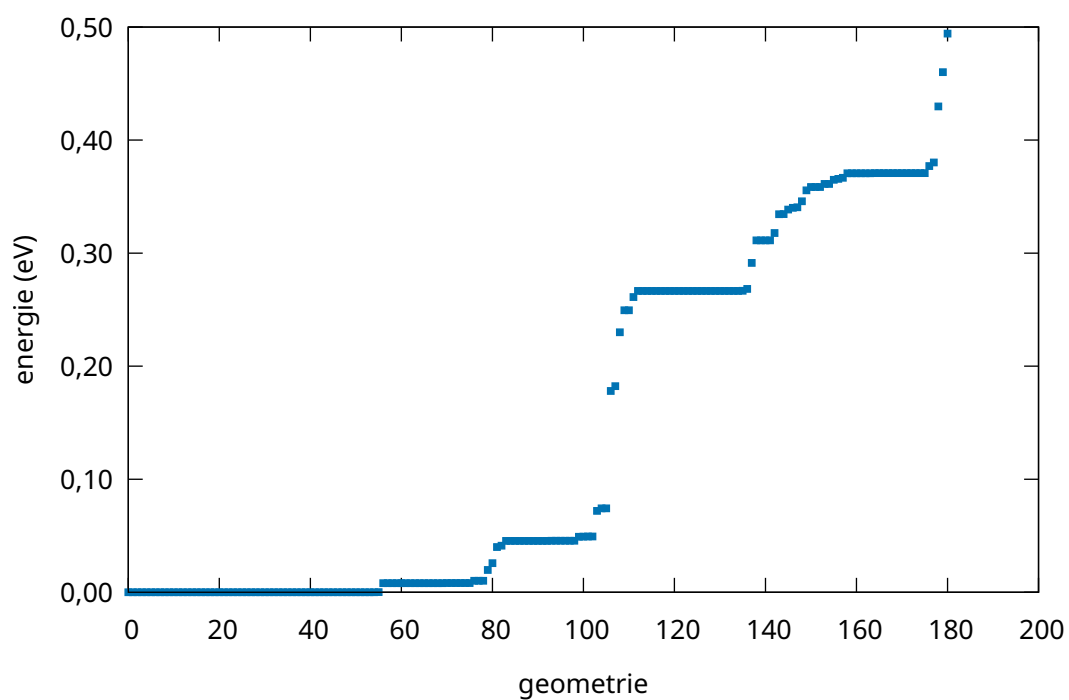


Obrázek B.1: Energie stavu  $S_1$  v místě kónické intersekcce jednotlivých geometrií molekuly ethenu

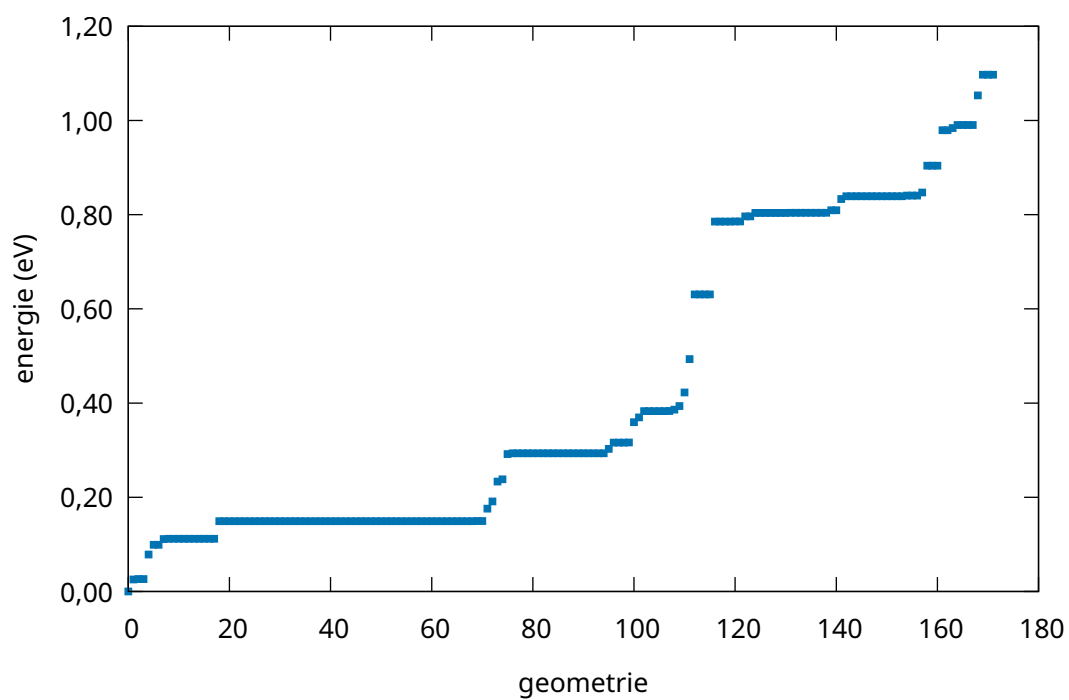


Obrázek B.2: Energie stavu  $S_1$  v místě kónické intersekcce jednotlivých geometrií molekuly butadienu

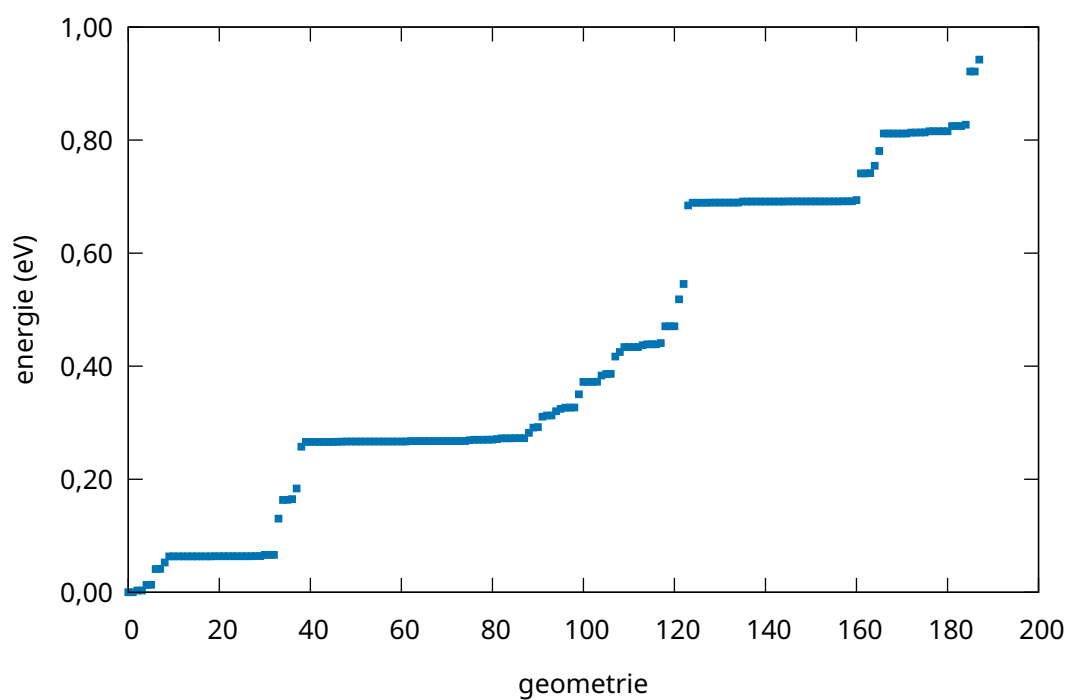




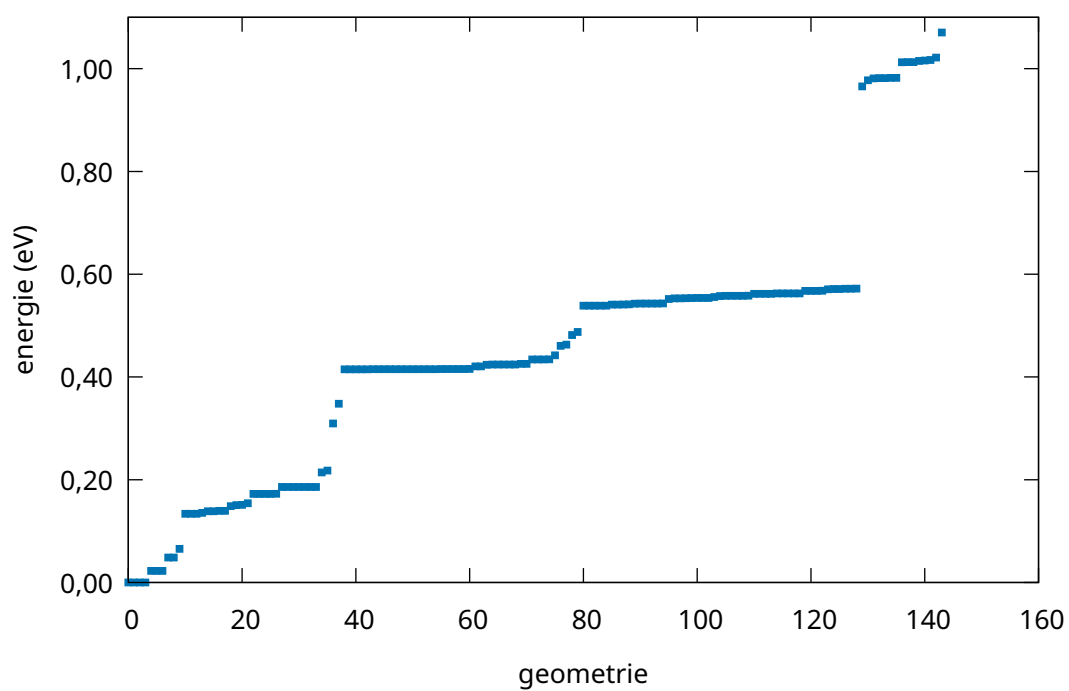
Obrázek B.3: Energie stavu  $S_1$  v místě kónické intersekcce jednotlivých geometrií molekuly hexatrienu



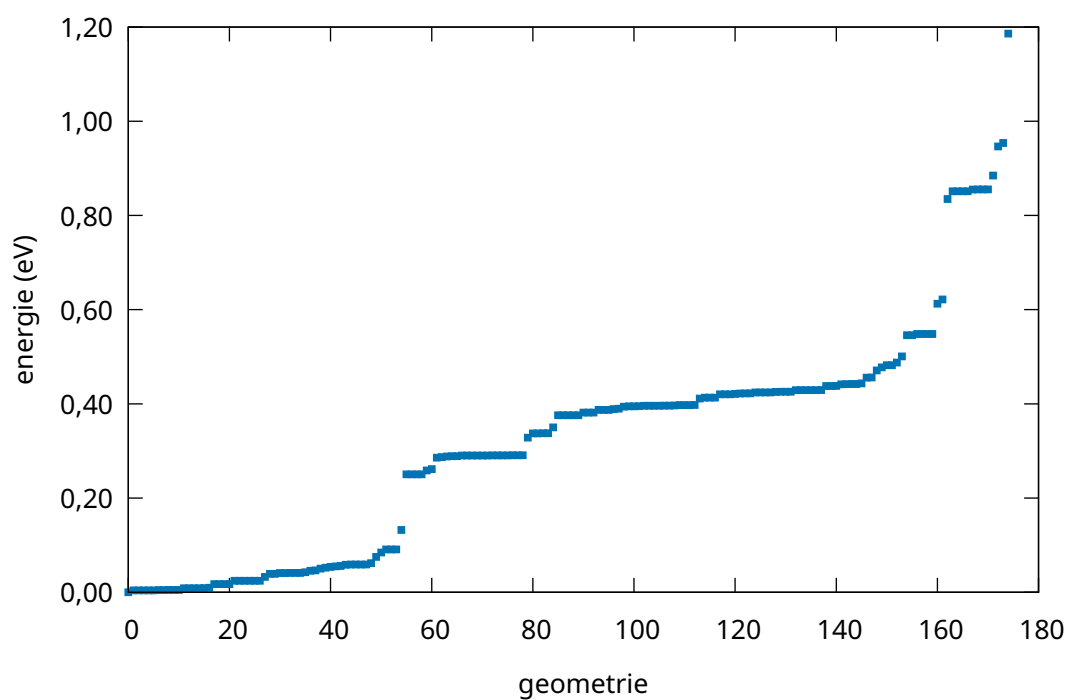
Obrázek B.4: Energie stavu  $S_1$  v místě kónické intersekcce jednotlivých geometrií molekuly oktatetraenu



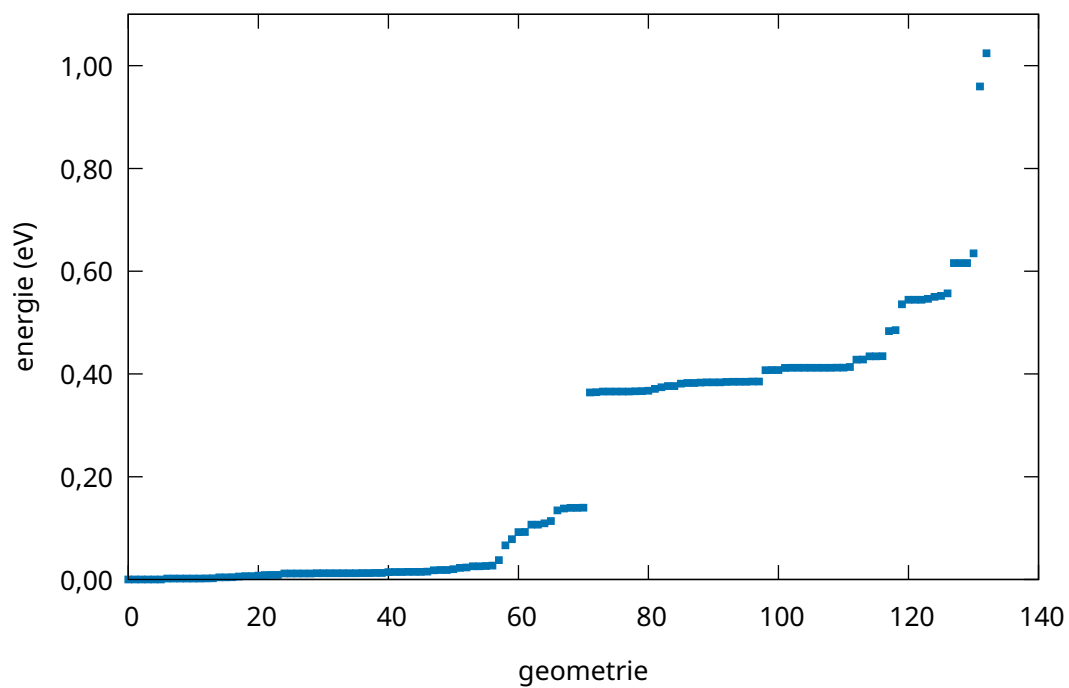
Obrázek B.5: Energie stavu  $S_1$  v místě kónické intersekcce jednotlivých geometrií molekuly dodekahexaenu



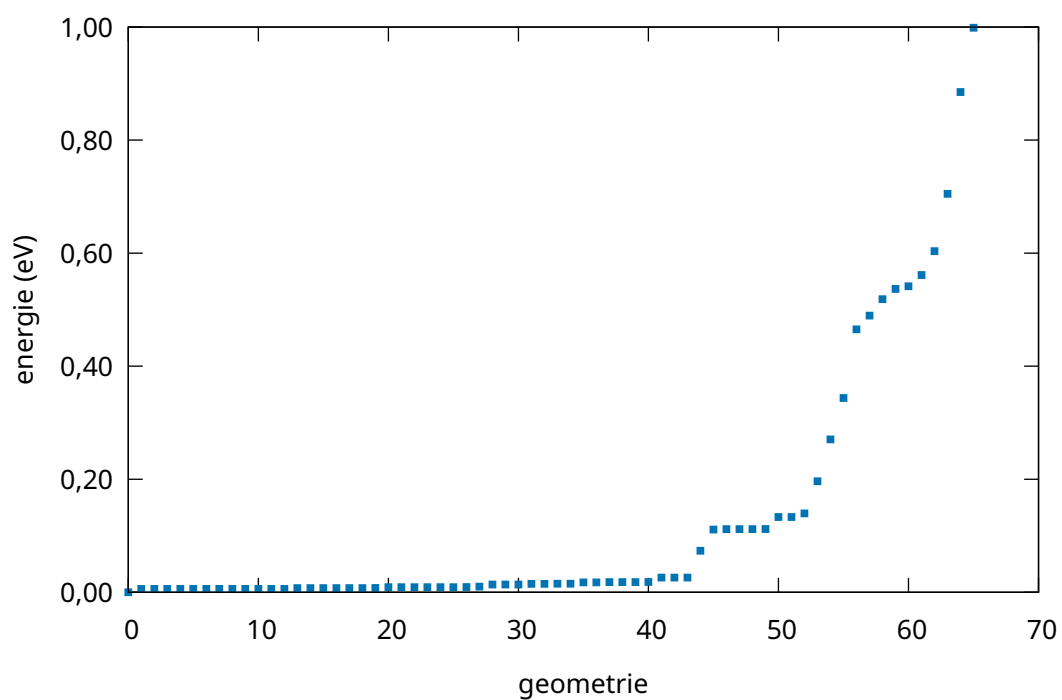
Obrázek B.6: Energie stavu  $S_1$  v místě kónické intersekcce jednotlivých geometrií molekuly tetradekaheptaenu



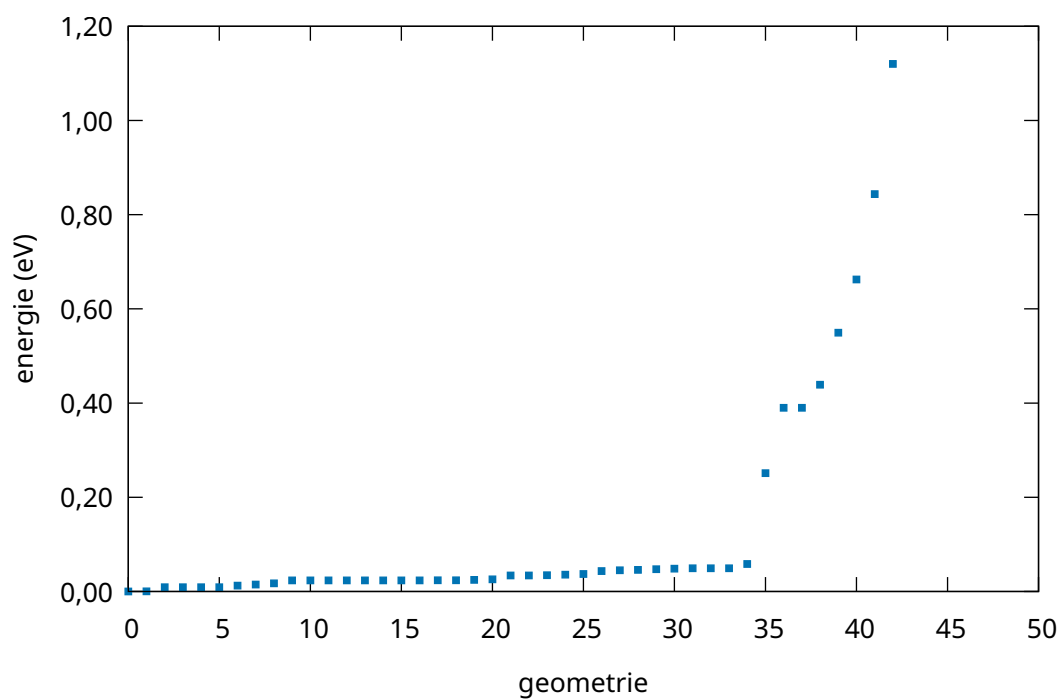
Obrázek B.7: Energie stavu  $S_1$  v místě kónické intersekcce jednotlivých geometrií molekuly hexadekaoktaenu



Obrázek B.8: Energie stavu  $S_1$  v místě kónické intersekcce jednotlivých geometrií molekuly oktadekanonaenu



Obrázek B.9: Energie stavu  $S_1$  v místě kónické intersekcce jednotlivých geometrií molekuly ikosadekaenu



Obrázek B.10: Energie stavu  $S_1$  v místě kónické intersekcce jednotlivých geometrií molekuly dokosaundekaenu

## C Ukázky vstupních souborů

Všechny soubory se vztahují k trajektorii č. 1 hoppingové dynamiky molekuly ethenu.

### Ukázka vstupu do Newtonu-X

Soubor control.dyn, který řídí dynamiku:

```
&input
  nat = 1906
  nstat = 3
  nstatdyn = 3
  dt = 0.5
  t = 0.0
  tmax = 250
  prog = 20
  thres=100
  lvprt=1
  kt = 1
  Etot_jump = 5e3
  Etot_drift = 5e3
/&end
```

### Ukázka vstupu do MNDO99

Soubor mndo.inp:

```
iop=-6 jop=-2 igeom=1 iform=1 icuts=-1 icutg=-1 +
iscf=11 iplscf=11 mprint=-1 nprint=-1 +
kcharge=0 imult=0 nsav15=10 +
icross=7 ipubo=1 ktrial=11 iroot=4 ncigrd=3 +
kci=5 ioutci=1 imomap=1 mapthr=70 +
movo=1 ici1=2 ici2=3 nciref=3 mciref=0 levexc=2
Geom 0, State 3
Generated automatically by mdfilter.py
 6  0.000000  1  -2.7355681801  1  -1.2663667844  1
 6  0.000000  1  -1.3898646362  1  -1.2545086584  1
 1  0.000000  1  -3.3117335706  1  -0.3497716987  1
 1  0.000000  1  -1.2647015165  1   0.9382427851  1
 1  0.000000  1  -0.7755088722  1  -2.1962459198  1
 1  0.000000  1   1.2647015165  1  -0.9382427851  1
 0      0.0      0      0.0      0      0.0      0
5 6 7 8 9
1 2 3
```

## Ukázka vstupu do Gromacsu

Soubor conf.gro, obsahující souřadnice a rychlosti všech atomů v systému:

```
Generic title in water
1906
  1ETH      C    1  1.389  1.316  1.391 -0.1196 -0.4708 -0.4148
  1ETH      H    2  1.303  1.260  1.427  0.5148  0.5666  2.8399
  1ETH     H1    3  1.479  1.262  1.364  2.0320  0.5520  4.2697
  1ETH     C1    4  1.379  1.450  1.381 -0.3661 -0.3723 -0.0584
  1ETH     H2    5  1.463  1.504  1.337  0.4926 -0.4991  1.4120
  1ETH     H3    6  1.286  1.499  1.410 -0.8880 -2.5933  2.1342
  2NHE      C    7  0.691  0.335  0.266  0.5999  0.3452 -1.1518
  2NHE     C1    8  0.680  0.493  0.249  0.3222  0.3595  0.6671
  2NHE     C2    9  0.541  0.531  0.191  0.3392 -1.1859  0.2756
  2NHE     H4   10  0.525  0.640  0.188 -0.3394 -1.2973 -3.7334
  2NHE     H5   11  0.529  0.489  0.090  2.3789 -1.8189  0.2919
  2NHE     H6   12  0.455  0.502  0.253  1.0297 -0.6100  1.5202
  2NHE     H2   13  0.697  0.539  0.347  0.9927  1.4691  0.0397
  2NHE     H3   14  0.755  0.539  0.183  0.0309  2.5524  1.8301
  ...
96NHE     H13 1906  2.614  0.373  0.504  4.3362  0.1736  1.9532
2.76452  2.76452  2.76452
```

Soubor topol.top, obsahující informaci o topologii molekuly:

```
;
; File gromacs.top was generated
; By user: vavreca (518)
; On host: KCHF-128.karlov.mff.cuni.cz
; At date: Tue. December 2 20:54:01 2022
;
; This is a standalone topology file
;
; Created by:
; ParmEd:      , VERSION 3.4.1
; Executable:
; Library dir: /usr/local/gromacs/share/gromacs/top
; Command line:
;
;
;
[ defaults ]
; nbfunc      comb-rule      gen-pairs      fudgeLJ fudgeQQ
1              2              yes             0.5       0.83333333

[ atomtypes ]
; name      at.num    mass      charge ptype  sigma      epsilon
c2          6  12.010000  0.00000000  A      0.33996695  0.359824
ha          1  1.008000  0.00000000  A      0.25996425  0.06276
c3          6  12.010000  0.00000000  A      0.33996695  0.4577296
hc          1  1.008000  0.00000000  A      0.26495328  0.0656888

[ moleculetype ]
; Name      nrexcl
ETH          3
```

```

[ atoms ]
; nr type resnr residue atom cgnr charge mass typeB chargeB massB
; residue 1 ETH rtp ETH q -0.0
  1 c2 1 ETH C 1 -0.30192900 12.010000 ; qtot -0.301929
  2 ha 1 ETH H 2 0.15096400 1.008000 ; qtot -0.150965
  3 ha 1 ETH H1 3 0.15096400 1.008000 ; qtot -0.000001
  4 c2 1 ETH C1 4 -0.30192900 12.010000 ; qtot -0.301930
  5 ha 1 ETH H2 5 0.15096400 1.008000 ; qtot -0.150966
  6 ha 1 ETH H3 6 0.15096400 1.008000 ; qtot -0.000002

[ bonds ]
; ai aj funct c0 c1 c2 c3
  1 4 1 0.13240 493460.960000
  1 2 1 0.10870 288110.240000
  1 3 1 0.10870 288110.240000
  4 5 1 0.10870 288110.240000
  4 6 1 0.10870 288110.240000

[ pairs ]
; ai aj funct c0 c1 c2 c3
  2 5 1
  2 6 1
  3 5 1
  3 6 1

[ angles ]
; ai aj ak funct c0 c1 c2 c3
  1 4 5 1 120.9400517 418.734720
  1 4 6 1 120.9400517 418.734720
  2 1 3 1 117.6500507 318.151360
  2 1 4 1 120.9400517 418.734720
  3 1 4 1 120.9400517 418.734720
  5 4 6 1 117.6500507 318.151360

[ dihedrals ]
; ai aj ak al funct c0 c1 c2 c3 c4 c5
  2 1 4 5 1 180.0000771 27.8236000 2
  2 1 4 6 1 180.0000771 27.8236000 2
  3 1 4 5 1 180.0000771 27.8236000 2
  3 1 4 6 1 180.0000771 27.8236000 2
  3 1 2 4 4 180.0000771 4.6024000 2
  1 5 4 6 4 180.0000771 4.6024000 2

; Include water topology
#include "n_hexane.itp"

[ system ]
; Name
Generic title in water

[ molecules ]
; Compound #mols
ETH 1
NHE 95

```

## Ukázka vstupu do MNDO2020 – hledání kónických intersekcí

Soubor 02\_run0001mndo.inp:

```
iop=-6 igeom=1 iform=1 icuts=-1 icutg=-1 nsav13=2 +
iscf=11 iplscf=11 mplib=1 kharge=0 imult=0 +
kci=5 kitscf=999 movo=1 ici1=2 ici2=3 nciref=3 mciref=0 levexc=2 iroot=3 +
mprint=-1 nprint=-5 ioutci=1 imomap=0 ncisym=-1 ktrial=11 ipubo=1 +
jop=0 ncigrd=2 icross=5 ief=1 mapthr=70 IPREC=5 IGTHERS=4 LRSCAL=1 DMAX=0.05
_CI1

6 13.7585 1 13.4276 1 13.9417 1
1 13.4051 1 12.5983 1 13.3015 1
1 14.6037 1 13.145 1 14.2813 1
6 13.5889 1 14.6486 1 13.7885 1
1 13.7093 1 15.2971 1 12.8005 1
1 12.6627 1 15.3283 1 14.0508 1
0 0.0 0 0.0 0 0.0 0
5 6 7 8 9
1 2
0.1000 1.00000
0.0000 0.00000
```

Pro získání většího počtu úspěšně doběhlých optimalizací byla vymazána klíčová slova `iscf=11` a `iplscf=11` (potom automaticky `iscf=9` a `iplscf=9`), definující kritéria konvergence, a na jejich místo bylo vloženo klíčové slovo `idiis=0`.